



AUSLEGESCHRIFT 1 139 738

G 28825 IXa/57b

ANMELDETAG: 16. JANUAR 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 15. NOVEMBER 1962

1

Die Erfindung bezieht sich auf photographische Silberhalogenidemulsionen, die ein in einem polymeren Polyvinylalkoholträger dispergiertes Silberhalogenid enthalten, und auf die aus diesen Emulsionen hergestellten photographischen Schichten; insbesondere betrifft sie die Regelung der photographischen Eigenschaften dieser Silberhalogenid-Polyvinylalkohol-Emulsionen durch Verwendung verschiedener oberflächenaktiver Mittel, die im nachfolgenden als photographische Aktivierungsmittel oder Sensibilisatoren bezeichnet werden.

Es ist seit langer Zeit ein Ziel der photographischen Industrie, bei photographischen Emulsionen Gelatine durch einen günstigeren Träger für die lichtempfindlichen Silberhalogenidsalze zu ersetzen. Der größte Nachteil der Gelatine besteht wahrscheinlich darin, daß sie ein natürliches Produkt ist und somit Änderungen in ihrer Zusammensetzung unterliegt, die die Regelung der photographischen Eigenschaften der aus ihr hergestellten Emulsionen außerordentlich erschwert. So muß z. B. jede Partie frischer Gelatine vor der Verwendung einer Reihe von Versuchen, einschließlich der Herstellung von Probeemulsionen, unterworfen werden, um deren photographische Aktivität zu bestimmen. Außerdem sind photographische Emulsionen auf der Basis von Gelatine brüchig, anfällig gegenüber Bakterien und Pilzen und können nicht ohne entsprechende Vorbehandlung bei erhöhten Temperaturen verarbeitet werden. Trotz dieser schweren Nachteile ist Gelatine noch immer der allgemein übliche Träger für das Silberhalogenid in praktisch allen handelsüblichen photographischen Emulsionen. Daß sie trotz ihrer vielen Nachteile allgemein verwendet wird, beruht auf der Tatsache, daß sie eine Reihe besonderer physikalischer und chemischer Eigenschaften besitzt, durch welche sie für photographische Zwecke außerordentlich gut geeignet ist.

Gelatine ist ein thermoreversibler Stoff, und auf Grund dieser Eigenschaft wird die Herstellung photographischer Eigenschaften stark erleichtert. Die Emulsionen können zu festen Gelen abgekühlt werden, die anschließend zerkleinert und mittels einfacher Waschverfahren leicht von unerwünschten löslichen Salzen befreit werden können. Die Thermoreversibilität der Gelatine erleichtert auch das Auftragen der photographischen Emulsionen, da die flüssige Emulsion sofort bei der Berührung mit dem gekühlten Träger erhärtet.

Gelatine dient auch als Peptisierungsmittel für die unlöslichen Silbersalze und bewirkt die Sensibilisierung und Hemmung, die die lichtempfindlichen Eigenschaften der Silberhalogenidkörner bestimmen.

Verfahren zur Herstellung photographischer lichtempfindlicher Halogensilber-Polyvinylalkohol-Emulsionen

Anmelder:

General Aniline & Film Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg
und Dr. V. Schmied-Kowarzik, Patentanwälte,
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 19. Januar 1959 (Nr. 787 363)

Joseph Asher Sprung, Binghamton, N. Y. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

Die Lichtempfindlichkeit einer photographischen Gelatine-Silberhalogenid-Emulsion wird in der Hauptsache bestimmt: Erstens durch die Größe und Verteilung der Silberhalogenidkörner und zweitens durch Aufnahme bestimmter schwefelhaltiger Sensibilisatoren aus der Gelatine. Das Kristallwachstum in einer Emulsion wird im allgemeinen als physikalische oder Ostwald-Reifung bezeichnet, während die Wirkung der Schwefelsensibilisatoren als chemische Sensibilisierung bekannt ist. Durch genaue Regelung der Größe und der Verteilung sowie der chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner können photographische Emulsionen mit einer Vielzahl von Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten hergestellt werden.

An Stelle von Gelatine wurden bereits verschiedene synthetische Materialien vorgeschlagen, von denen jedoch keines, mit Ausnahme von Polyvinylalkohol, für alle photographischen Erfordernisse ausreicht.

Einige erwünschte physikalische Eigenschaften von Polyvinylalkohol, durch die er als Träger für Silberhalogenidsalze in photographischen Emulsionen geeignet wird, sind:

1. Silberhalogenidkörner können darin suspendiert werden;

2. die Polyvinylalkoholemulsionen können durch Dialyse gewaschen werden, oder sie können ausgefällt und zur Entfernung der löslichen Salze durch Dekantieren gewaschen werden;
3. die Emulsionen können auf Papier oder einen geeigneten, gegebenenfalls vorbehandelten Filmtträger aufgetragen werden; und
4. die aufgetragenen Emulsionen können gehärtet und in üblichen Entwicklungs- und Fixierlösungen verarbeitet werden.

Obleich Polyvinylalkohol mechanisch als Träger für ein Silberhalogenid geeignet ist, fehlen ihm einige der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gelatine, die die Herstellung von photographischen Emulsionen, insbesondere im Bereiche höherer Empfindlichkeiten, erleichtern. Reiner Polyvinylalkohol wirkt im Gegensatz zu Gelatine stark hemmend und verhindert das Wachstum (Ostwald-Reifung) der Silberhalogenidkörner. Außerdem können Silberhalogenidemulsionen mit nichtmodifiziertem Polyvinylalkohol chemisch nicht mit den für Gelatineemulsionssystemen bekannten labilen Schwefelverbindungen auf eine erhöhte Lichtempfindlichkeit gebracht werden. Da die Emulsionsempfindlichkeit vom Erreichen der richtigen Korngröße und von dem Ansprechen auf die chemische Sensibilisierung abhängt, ist leicht erkennbar, warum Polyvinylalkohol bisher nur zur Herstellung von wenig empfindlichem Papier für Kontaktkopien verwendet wurde.

Es wurde nun gefunden, daß die photographischen Eigenschaften von Silberhalogenidemulsionen, die keine Gelatine enthalten, kontrolliert werden können, indem die Oberflächenladung der Silberhalogenidkörner mittels bestimmter oberflächenaktiver Mittel geregelt wird.

Ziel der Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung solcher Emulsionen.

Weiterhin soll eine photographische Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsion geschaffen werden, die zur Erzielung des bei üblichen Gelatineemulsionen auftretenden Kornwachstums (physikalische Reifung) und der chemischen Sensibilisierung oberflächenaktive Mittel einverleibt enthält.

Außerdem soll ein Verfahren zur Verbesserung der Aufnahmefähigkeit des Polyvinylalkohols für Silberhalogenid geschaffen werden.

Ein weiteres Ziel besteht in der Schaffung von Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen, die in gleicher Weise wie die üblichen Gelatineemulsionen auf die optische Sensibilisierung ansprechen.

Schließlich soll ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen und daraus hergestellten Emulsionsschichten geschaffen werden, die in ihrer Lichtempfindlichkeit den handelsüblichen photographischen Materialien entsprechen.

Auf Grund der Erfindung können Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen mit vorher bestimmten und voraussagbaren photographischen Eigenschaften hergestellt werden, indem man die elektrische Ladung auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörner regelt. Eine derartige Verteilung und Regelung der Ladungen werden erzielt, indem man die lichtempfindlichen Körner mit bestimmten oberflächenaktiven Mitteln oder Aktivierungsmitteln umgibt, die von der Kristalloberfläche des Silberhalogenids adsorbiert werden. Es wurde gefunden, daß die gewünschte Verteilung der

elektrischen Ladungen erzielt werden kann, indem die photographischen Polyvinylalkoholemulsionen in Gegenwart verschiedener ampholytischer oberflächenaktiver Mittel oder Mischungen von ampholytischen und kationischen oberflächenaktiven Mitteln hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren oberflächenaktiven Stoffe sind durch eine aliphatische Kette mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen gekennzeichnet, die mit einer anionischen und/oder kationischen funktionellen Gruppe verbunden sind. Bei kationischen oberflächenaktiven Mitteln kann die funktionelle Gruppe z. B. in Form von

primären Amino- ($-\text{NH}_2$),

sekundären Amino- ($=\text{NH}$),

tertiären Amino- ($\equiv\text{N}$),

quaternären Ammonium- ($\equiv\text{N}^+\text{---}$),

Hydrazin- ($-\text{NH}-\text{NH}_2$),

Azonium- ($-\text{NH}-\text{N}^+\equiv$),

Guanyl- $\left(-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}\right)$,

Guanido- $\left(-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}\right)$,

Biguanido- $\left(-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{NH} \end{array}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{NH} \end{array}-\text{NH}_2\right)$,

Aminooxyd- ($\equiv\text{N} \rightarrow \text{O}$),

ternären Sulfonium- ($\equiv\text{S}^+$)

oder

quaternären Phosphonium- ($\equiv\text{P}^+\text{---}$)

Substituenten vorliegen.

Derartige kationische oberflächenaktive Mittel verleihen der Oberfläche der Silberhalogenidkörner, von der sie adsorbiert werden, eine positive Ladung. Durch geeignete Modifizierung der chemischen Zusammensetzung des kationischen Mittels kann die Intensität der positiven Ladung variiert werden. Da die photographische Wirksamkeit der lichtempfindlichen Körner eng mit der Art der positiven Ladung verbunden ist, kann durch Änderung der Struktur des kationischen Mittels eine Reihe von Silberhalogenidemulsionen mit verschiedenen photographischen Eigenschaften hergestellt werden.

Silberhalogenidemulsionen, die mit kationischen oberflächenaktiven Mitteln sensibilisiert wurden, neigen jedoch zur Schleierbildung, wodurch eine verhältnismäßig große Menge an Stabilisatoren erforderlich wird. Infolgedessen sind die Emulsionen nur wenig empfindlich und eignen sich nur zu bestimmten Verwendungszwecken, wie z. B. zur Herstellung von Kopierpapier. Es wurde nun gefunden, daß durch die Einführung bestimmter negativer oder saurer Substituenten in das kationische Molekül ein Sensibilisator erhalten wird, der, verglichen mit der nichtmodifizierten kationischen Struktur, wesentlich verbesserte photographische Eigenschaften aufweist. Die so erhaltenen Einheiten sind, da sie positive und negative Ladungen enthalten, amphoter.

Typische, als Modifizierungsmittel verwendbare saure oder negative Substituenten sind z. B.

Carbonsäure- ($-\text{COOH}$),

Sulfonsäure- ($-\text{SO}_3\text{H}$),

Sulfinssäure- ($-\text{SO}_2\text{H}$),

Schwefelsäureester- ($-\text{OSO}_3\text{H}$),

Phosphonsäure- ($-\text{PO}_3\text{H}_2$),

Phosphonigsäure- ($-\text{PO}_2\text{H}_2$),

Phosphorsäure-
ester- $\left(-\text{OPO}_3\text{H}_2 \text{ oder } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{PO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right)$,

Mercapto- ($-\text{SH}$)

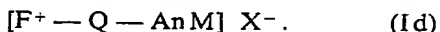
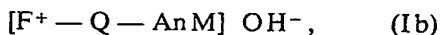
oder

phenolische Oxy- ($-\text{OH}$)

Gruppen.

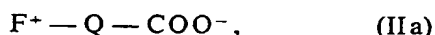
Da diese amphoteren Substanzen, die im nachfolgenden häufig als Ampholyten bezeichnet werden, sowohl kationische als auch anionische Substituenten enthalten, können sie durch die innere Salz- oder »Zwitterion«-Formel dargestellt oder als saure, basische oder neutrale Salze beschrieben werden. Die von den Ampholyten angenommene Form hängt von der Herstellungsweise und dem pH -Wert des sie umgebenden Mediums ab.

Die verschiedenen Formen können wie folgt dargestellt werden:



In den obigen Formeln steht F^+ für eine Oniumgruppe, An für einen sauren Substituenten des obigen Typs, Q für einen zweiwertigen organischen Rest mit einer aliphatischen Kette mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, X^- für ein Anion, M für Ammonium oder ein Alkalimetall und H für Wasserstoff.

Obgleich erfindungsgemäß viele Verbindungen der obengenannten Formeln verwendet werden können, werden im allgemeinen Verbindungen bevorzugt, die die nachstehenden Formeln aufweisen:

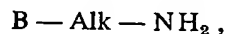


In diesen Formeln steht F^+ für eine Ammoniumgruppe, Q für einen zweiwertigen organischen Rest, wie z. B. eine Kette, die Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatome oder Arylringe der Benzol- und Naphthalinreihe enthält, X^- für ein Anion, M für Ammonium oder ein Alkalimetall und H für Wasserstoff.

Verbindungen der Formel I sind z. B. Aminocarbonsäuren, Betaine, Taurine und Thetaine, die eine aliphatische Kette mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen besitzen.

Geeignete oberflächenaktive Mittel des oben beschriebenen Typs sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

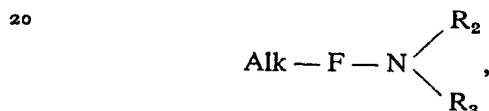
Kationische Mittel



wobei Alk für eine aliphatische Kette mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen und B für Wasserstoff, Carboxyniedrig-alkyl-, Carb-niedrig-alkoxyl-, Carboxamido- oder Aminogruppen steht.



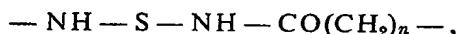
wobei Alk die obengenannte Bedeutung besitzt und R_1 für eine niedere Alkylgruppe steht.



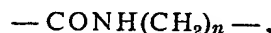
wobei R_2 und R_3 für niedrige Alkylgruppen stehen und zusammen ein heterocyclisches Ringsystem der Pyrolidin-, Piperidin-, Pyridin-, Morpholin- oder Chinolinreihe bilden, Alk die obengenannte Bedeutung besitzt und durch eine Aminogruppe substituiert sein kann und F für eine Zwischenbindung steht, wie z. B. ein Kohlenstoffatom oder eine Gruppe, wie z. B.



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist;



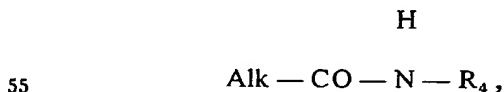
wobei S für eine niedrige Alkylarylbrücke der Benzol- und Naphthalin-Reihe steht und n die obengenannte Bedeutung besitzt;



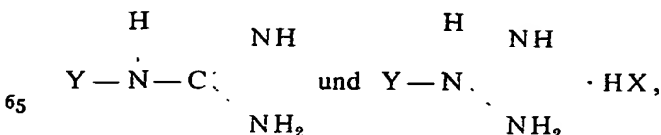
wobei n die obengenannte Bedeutung besitzt;



wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und Aryl eine Arylgruppe der Benzol- und Naphthalinreihe bedeutet.

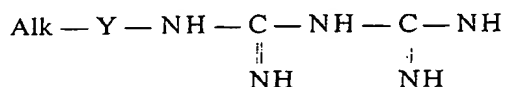


wobei Alk die obengenannte Bedeutung besitzt und R_4 für ein heterocyclisches Ringsystem, wie z. B. Pyridin, Chinolin, Benzothiazol und deren quaternäre Salze, steht.

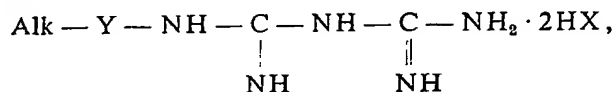


wobei Y für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyaryl oder

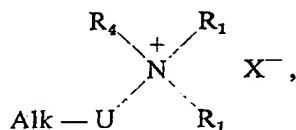
Phenyl und X für ein Anion, wie z. B. Halogen, p-Toluolsulfonat, Perchlorat, Sulfat usw., steht.



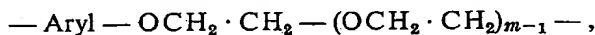
und



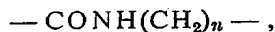
wobei Alk, X und Y die obengenannten Bedeutungen besitzen.



wobei R_1 und Alk die obengenannten Bedeutungen besitzen; R_4 für einen niedrigen Alkylrest steht, der durch Arylgruppen der Benzol- und Naphthalinreihe, Carbamylgruppen, niedrige Alkoxy-carbonylgruppen, 2-Succimidylgruppen, niedrige Alkylamidogruppen, Acylgruppen und heterocyclische Kerne der Pyridin-, Chinolin- und Benzothiazolreihe substituiert sein kann; und U eine einfache Kohlenstoff-Stickstoff-Brücke oder eine der folgenden Brücken bedeutet, z. B.



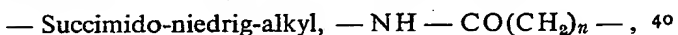
wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und Aryl für eine Arylgruppe der Benzol- und Naphthalinreihe steht;



wobei n die obengenannte Bedeutung besitzt;



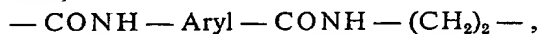
wobei n die obengenannte Bedeutung besitzt;



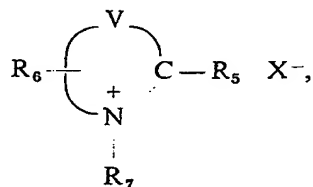
wobei n die obengenannte Bedeutung besitzt;



wobei Aryl und n die obengenannten Bedeutungen besitzen;

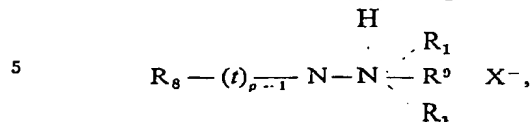


wobei Aryl und n die obige Bedeutung besitzen; X besitzt die obengenannte Bedeutung.



wobei R_5 für Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest steht; R_6 für eine Alkylgruppe, die unmittelbar oder durch eine $-\text{CONH}-$ Brücke mit dem heterocyclischen Kern verbunden sein kann; und R_7 für eine Alkylgruppe, die durch Arylreste der Benzol- und Naphthalinreihe, Carbamylreste und Carb-niedrigalkoxyreste substituiert sein kann, wobei einer der Reste R_6 und R_7 stets eine Alkylgruppe mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen enthält; V die nichtmetallischen Atome bedeutet, die erforderlich sind, um einen heterocyclischen Kern der Benzothiazol-, Pyridin-,

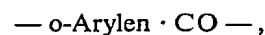
Chinolin- und Benzimidazolreihe zu vervollständigen und X die obengenannte Bedeutung besitzt.



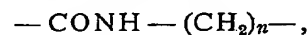
wobei R_1 die obengenannte Bedeutung besitzt; R_8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe und R_9 für eine Alkylgruppe oder einen heterocyclischen Kern der Pyridin-, Chinolin- oder Benzothiazolreihe steht; p eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeutet; T für eine Brücke steht, wie z. B.



wobei Arylen für einen mono- oder bicyclischen aromatischen Rest steht,



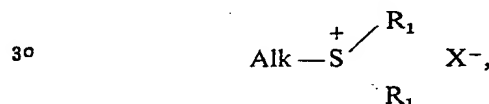
wobei Arylen die obengenannte Bedeutung besitzt,



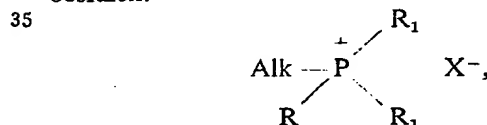
wobei n die obengenannte Bedeutung besitzt, und



X besitzt die obengenannte Bedeutung.



wobei Alk, R_1 und X die obengenannten Bedeutungen besitzen.



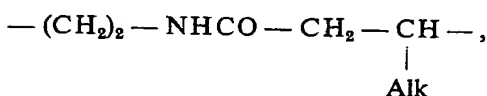
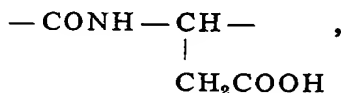
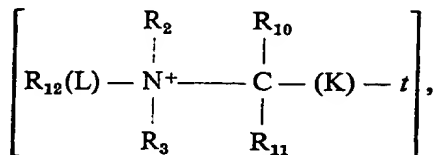
wobei Alk, R_1 und X die obengenannten Bedeutungen besitzen.

Wie bereits oben ausgeführt, können die photographischen Eigenschaften einer Silberhalogenid-Polyvinylalkohol-Emulsion geregelt werden, indem man die elektrische Ladung an oder in der Nähe der Silberhalogenidkörner regelt. Eine solche Ladung kann durch Adsorption verschiedener oberflächenaktiver Mittel auf der Oberfläche des Silberhalogenids erzielt werden. Obgleich mittels der obengenannten Kationen eine positive Ladung von variierender Intensität um die lichtempfindlichen Silberhalogenidkörner geschaffen werden kann, muß zur genauen Kontrolle der photographischen Eigenschaften der Emulsion auch die negative Ladung geregelt werden. Werden daher die verschiedenen sauren Gruppen des oben beschriebenen Typs in das kationische Molekül eingeführt, so wird eine Struktur erhalten, die sowohl positive als auch negative Ladungen aufweist. Durch Auswahl der richtigen Kombination von negativen und positiven Gruppen kann eine amphotere Verbindung oder ein Ampholyt erhalten werden, der die elektrischen Ladungen bzw. deren Verteilung regelt und somit auch die photographischen Eigenschaften einer Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsion mit wesentlich größerer Genauigkeit festlegt als das kationische Mittel allein.

Im nachfolgenden sind verschiedene erfindungsgemäß verwendbare Ampholyten aufgeführt.

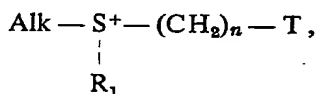
Aliphatische Aminocarbonsäuren und Taurine mit einem Alkylrest von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen.

Betaine der Formel

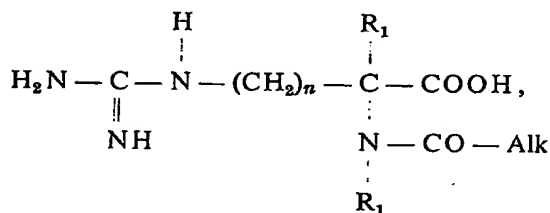


wobei Alk die obengenannte Bedeutung besitzt, CONH—Aryl—, wobei Aryl die obengenannte Bedeutung besitzt, CH₂—o—Aryl—, wobei Aryl die obengenannte Bedeutung besitzt, —CO—Aryl, wobei Aryl die obengenannte Bedeutung besitzt; R₁₀ und R₁₁ stehen für Wasserstoff und Alkylgruppen, von denen eine durch eine Aminogruppe substituiert sein kann, und R₁₀ und R₁₁ können zusammen für eine heterocyclischen Kern der Pyridinreihe stehen; R₁₂ kann eine Alkylgruppe bedeuten, die entweder unmittelbar mit dem quaternären Stickstoffatom verbunden ist oder mit diesem durch eine Zwischenbindung (L), wie sie oben für —U— unter aliphatischen quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben ist, verbunden ist; einer der Reste R₁₀, R₁₁ und R₁₂ steht stets für eine Alkylkette mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen; T bedeutet einen Säurerest, wie z. B. —COOH, —SO₃H oder PO₃H₂, und X besitzt die obengenannte Bedeutung.

Thetine der Formel



in der Alk, R₁, T und n die obengenannten Bedeutungen besitzen.

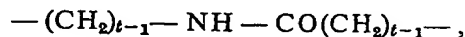


in der R₁, Alk und n die obengenannten Bedeutungen besitzen.

Alle erfindungsgemäß verwendeten ampholytischen und kationischen Materialien besitzen langkettige oder polymere Teile, die den Molekülen ihre oberflächenaktive Wirksamkeit verleihen, welche die Art der Adsorption auf den Silberhalogenidkörnern beeinflusst. Wie aus der photographischen Literatur bekannt, können derartige oberflächenaktive Mittel einfache Ionen (z. B. Ag⁺ oder Br⁻) von der Oberfläche der Silberhalogenidkörnern entfernen oder verdrängen.

Durch richtige Wahl und Anwendung der geeigneten oberflächenaktiven Ampholyten oder Mischungen

in der R₂ und R₃ die obengenannte Bedeutung besitzen; K kann für eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung stehen oder für eine Polymethylenbrücke mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine 5 Bindung, wie z. B.



wobei t die obengenannte Bedeutung besitzt,

von Ampholyten und kationischen Mitteln können die Art, die Anzahl und die Verteilung der geladenen Stellen auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörnern geregelt werden.

Die Schaffung einer vorher bestimmten Anordnung der Ladungen auf und um die Silberhalogenidkörnern herum erleichtert nicht nur das Kornwachstum und die Peptisierung, sondern regelt auch die anschließende Adsorption der photographisch aktiven Ionen (Schwefelsensibilisatoren, Goldsensibilisatoren, Stabilisatoren, Entwickler usw.), die alle einen großen Einfluß auf die photographischen Eigenschaften der gereiften, belichteten und verarbeiteten Emulsionen ausüben. Obgleich derartige Verbindungen ähnliche kationische und anionische funktionelle Gruppen aufweisen, beeinflussen die verschiedenen Hilfssubstituenten — je nach ihrer Lage im Molekül — deutlich das Ausmaß der Adsorption des oberflächenaktiven Materials auf dem Silberhalogenidkorn und somit auch die physikalischen und chemischen Reifungseigenschaften der daraus hergestellten photographischen Emulsionen. Die Anwendung geeigneter Materialien läßt die Herstellung von Polyvinylalkoholemulsionen zu, deren Korngrößen innerhalb eines ausgewählten Bereiches liegen und die daher eine Vielzahl von Empfindlichkeits- und Gradationseigenschaften besitzen.

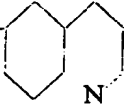
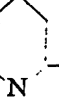
Im allgemeinen wurde festgestellt, daß die kationischen oberflächenaktiven Mittel nur schwer anwendbar sind, da sie stark zur Schleierbildung neigen; sie können daher nur zur Herstellung von Emulsionen für Papiere mit geringer Empfindlichkeit, die in großem Maße mit synthetischen Antischleiermitteln stabilisiert sind, verwendet werden. Die oberflächenaktiven Ampholyte ermöglichen andererseits einen großen Bereich an Bedingungen bei der Herstellung der Emulsion und können innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches angewendet werden, ohne daß eine unerwünscht hohe Schleierbildung auftritt. In einigen Fällen werden, wie noch weiter unten ausführlich beschrieben ist, die Ampholyte zweckmäßigerweise in Kombination mit den kationischen Verbindungen angewendet, um ihre maximalen Peptisierungs- und Sensibilisierungseigenschaften wirksam werden zu lassen.

Nachstehend folgt eine Liste der verschiedenen Aktivierungsmittel, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen photographischen Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen geeignet sind. In allen Verbindungen besitzen die chemischen Strukturen einen polymeren Teil oder eine Alkyl- oder Alkylenkette mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen.

Tabelle I

Kationische oberflächenaktive Mittel

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-1	RNH_2 ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ bis $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)
C-2	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NHCH}_3$
C-3	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-4	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{ desgl.}$
C-5	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{ desgl.}$
C-6	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-7	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
C-8	$\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$
C-9	$\text{C}_4\text{H}_9 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
C-10	$\text{desgl.} - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
C-11	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$
C-12	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$
C-13	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}-\text{COCH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-14	$\text{desgl.} - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

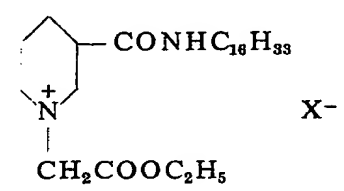
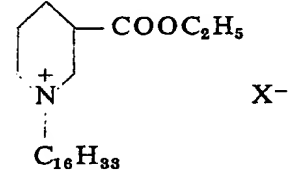
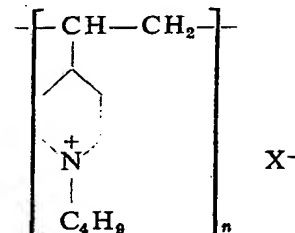
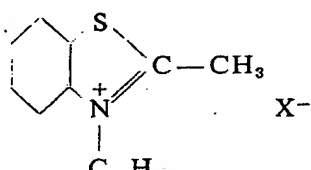
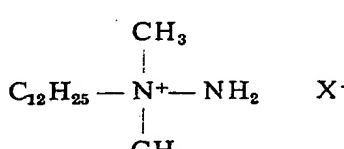
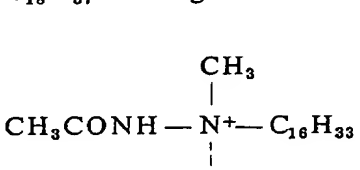
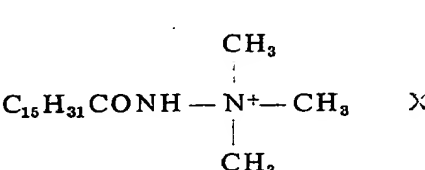
Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-15	$C_7H_{15}CONH-(CH_2)_3N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$
C-16	$C_9H_{19} - \text{desgl.}$
C-17	$C_{11}H_{23} - \text{desgl.}$
C-18	$C_{13}H_{27} - \text{desgl.}$
C-19	$C_{16}H_{31} - \text{desgl.}$
C-20	$C_{17}H_{35} - \text{desgl.}$
C-21	$C_{14}H_{29}NH-CH_2-C_6H_5$
C-22	$(CH_2)_8 \left[CONH(CH_2)_3-N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \right]_2$
C-23	$C_{17}H_{35}CONH-(CH_2)_2-N\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$
C-24	$C_{13}H_{27}CONH-$ 
C-25	 $-NHCOC_{13}H_{27}$
C-26	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n$
C-27	$C_8H_{17}NH-C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \cdot HX$
C-28	$C_{10}H_{21} - \text{desgl.}$
C-29	$C_{12}H_{25} - \text{desgl.}$
C-30	$C_{14}H_{29} - \text{desgl.}$
C-31	$C_{16}H_{33} - \text{desgl.}$
C-32	$C_{18}H_{37} - \text{desgl.}$

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-33	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{HX}$
C-34	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2 - 2\text{HX}$
C-35	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{desgl.}$
C-36	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2 - 2\text{HX}$
C-37	$\left[\begin{array}{c} \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
C-38	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-39	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-40	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{X}^-$
C-41	$\text{C}_{16}\text{H}_{37} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} - \text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-42	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2\text{CONH}_2 \quad \text{X}^-$
C-43	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-44	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{Cl}^-$
C-45	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-46	C_9H_{19} — desgl.
C-47	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ — desgl.
C-48	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ — desgl.
C-49	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ — desgl.
C-50	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CONH}_2 \quad \text{X}^-$
C-51	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-52	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$
C-53	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$
C-54	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CONH}_2 \quad \text{X}^-$
C-55	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-56	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} \quad \quad \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 \text{CONHC}_{18}\text{H}_{37} \quad \text{X}^- \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array} $
C-57	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} \quad \quad \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33} \quad \text{X}^- \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array} $
C-58	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33} \quad \text{X}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
C-59	$ \begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{35} - \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} \quad \quad \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{X}^- \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array} $
C-60	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
C-61	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $
C-62	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
C-63	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $
C-64	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-65	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{X}^-$
C-66	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{X}^-$
C-67	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_8-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{X}^-$
C-68	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}^+ \quad \text{X}^-$
C-69	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}^+ \quad \text{X}^-$
C-70	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}-\text{CONH}_2$ $\quad \quad \quad \text{N}^+ \quad \text{X}^-$
C-71	$\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ $\quad \quad \quad \text{N}^+ \quad \text{X}^-$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
C-72	desgl. — $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
C-73	desgl. — $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
C-74	desgl. — $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
C-75	$\text{CONHC}_{16}\text{H}_{33}$ $\quad \quad \quad \text{N}^+ \quad \text{X}^-$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-76	
C-77	
C-78	
C-79	
C-80	
C-81	C ₁₆ H ₃₃ — desgl.
C-82	C ₁₈ H ₃₇ — desgl.
C-83	
C-84	
C-85	C ₁₇ H ₃₅ — desgl.

Verbindung Nr. (C = kationisch)	Struktur
C-86	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$
C-87	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CONH}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-88	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CONH}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-89	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_9 \quad \text{X}^-$
C-90	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_9 \quad \text{X}^-$
C-91	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \quad \text{X}^-$
C-92	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{NH}-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-93	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{S}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}-\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{X}^-$
C-94	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$
C-95	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{SO}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{CH}_3 \quad \text{X}^-$

Tabelle II

Ampholytische oberflächenaktive Mittel

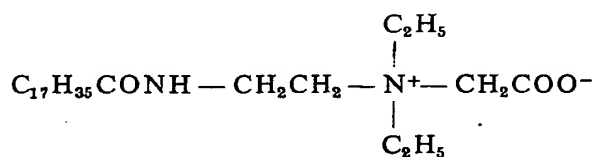
Verbindung Nr. (A = ampholytisch)	Struktur
A-1	$C_{15}H_{25}NHCH_2COOH$
A-2	$C_{16}H_{33} - \text{ desgl.}$
A-3	$C_{18}H_{37} - \text{ desgl.}$
A-4	$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2COOH$
A-5	$C_{16}H_{33} - \text{ desgl.}$
A-6	$C_{16}H_{33}NH - (CH_2)_3COOH$
A-7	$C_{14}H_{29}NH - (CH_2)_5COOH$
A-8	$C_{12}H_{25}NH - CH_2CH_2SO_3H$
A-9	$C_{18}H_{37} - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{N} - CH_2COOH$
A-10	$C_{10}H_{21} - \underset{\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}}{CH} - COOH$
A-11	$\left[\begin{array}{c} \\ CH - \\ \\ CH_2 \end{array} \right]_n - NH(CH_2)_3COOH$
A-12	$\left[\begin{array}{c} \text{Cyclohexyl ring} \\ \\ N \end{array} - CH - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ COOH \end{array}}{CH} - CH_2 \right]_n$
A-13	$C_{16}H_{33} - N \begin{array}{l} \swarrow CH_2COOH \\ \searrow CH_2COOH \end{array}$
A-14	$C_{10}H_{21} - \underset{\begin{array}{c} \\ NH - CH_2COOH \end{array}}{CH} - COOH$
A-15	$C_{12}H_{25}N - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_2COOH \end{array}}{CH_2CH_2N} \begin{array}{l} \swarrow CH_2COOH \\ \searrow CH_2COOH \end{array}$
A-16	$C_{10}H_{21} \underset{\begin{array}{c} \\ NH - CH_2CH_2OH \end{array}}{CH} - COOH$
A-17	$C_{10}H_{21} \underset{\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}}{CH} - CONHCH_2COOH$

Verbindung Nr. (A = ampholytisch)	Struktur
A-31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$
A-32	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{Cyclohexyl} \end{array}$
A-33	$\text{C}_{14}\text{H}_{29} - \text{ desgl.}$
A-34	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{ desgl.}$
A-35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
A-36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$
A-37	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-38	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-39	$\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{ desgl.}$
A-40	$\text{C}_{11}\text{H}_{23} - \text{ desgl.}$
A-41	$\text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{ desgl.}$
A-42	$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{ desgl.}$
A-43	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{ desgl.}$
A-44	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \end{array}$
A-45	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} - \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^-$ $\begin{array}{ccc} \text{OH} & \text{OH} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$

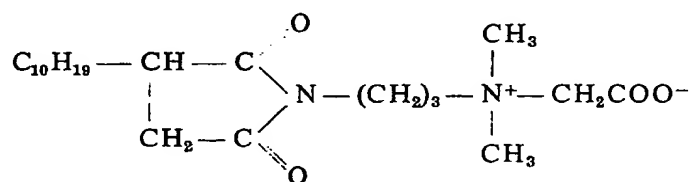
Verbindung Nr.
(A = ampholytisch)

Struktur

A-46



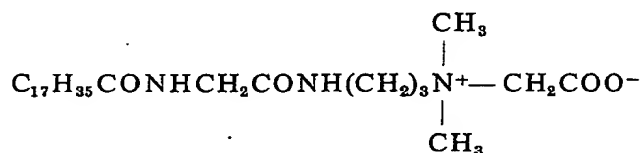
A-47



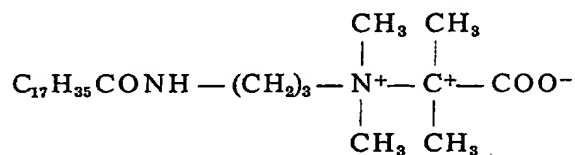
A-48

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$ — desgl.

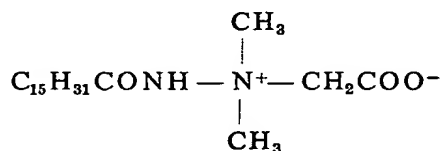
A-49



A-50



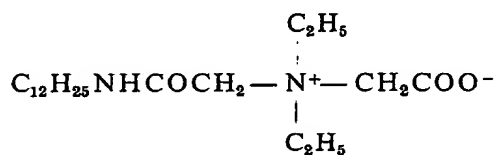
A-51



A-52

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ — desgl.

A-53



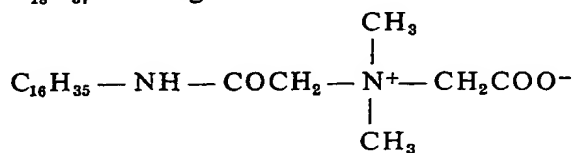
A-54

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ — desgl.

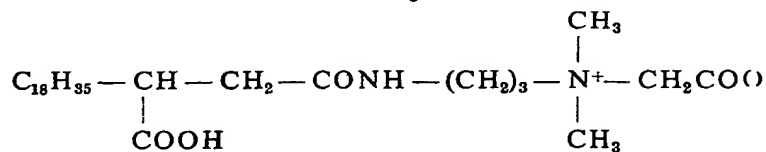
A-55

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ — desgl.

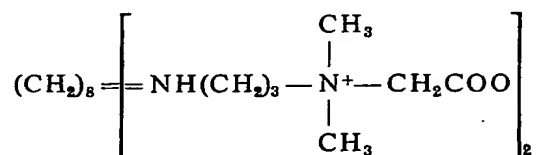
A-56



A-57



A-58



A-59

$-(\text{CH}_2)_{10}$ — desgl.

Verbindung Nr. (A = ampholytisch)	Struktur
A-60	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^-$
A-61	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^-$
A-62	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CONH}(\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^-$
A-63	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ — desgl.
A-64	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^-$
A-65	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ — desgl.
A-66	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} \right]_n$
A-67	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_9\text{COO}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$
A-68	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_9\text{COO}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$
A-69	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{COO}^-$
A-70	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COO}^-$

Verbindung Nr. (A = ampholytisch)	Struktur
A-71	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-72	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{ desgl.}$
A-73	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_5\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-74	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CONH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
A-75	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-76	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{ desgl.}$
A-77	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3 - \text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-78	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{ desgl.}$
A-79	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH} - \text{CH}_2\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
A-81	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{NH} - \text{COCH}_2 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{COO}^- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
A-82	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{NH} - \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

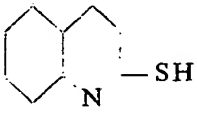
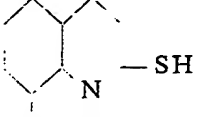
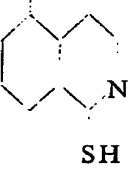
Verbindung Nr. (A = ampholytisch)	Struktur
A-83	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$
A-84	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{CONH}_2$
A-85	$\left[\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_{16}\text{H}_{33}) - \text{COO}^- \right]_2$
A-86	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
A-87	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
A-88	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
A-89	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
A-90	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{desgl.}$
A-91	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
A-92	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO}^-$

Tabelle III

Stabilisatoren und Antischleiermittel

Verbindung Nr. S = Stabilisator	Struktur
S-1	<chem>CC1=CN=C(N1)C(=O)O</chem>
S-2	<chem>C1CN2C(S1)C(=N2)S</chem>
S-3	<chem>OS(=O)(=O)C1CN2C(S1)C(=N2)S</chem>
S-4	<chem>C1CCC(CC1)N1C=NC=N1S</chem>
S-5	<chem>*N1C=NC=N1S*.[C1CCC(CC1)N1C=NC=N1S]</chem>
S-6	<chem>C1CN2C(S1)C(=N2)S</chem>
S-7	<chem>O=[N+]([O-])C1CN2C(S1)C(=N2)S</chem>
S-8	<chem>C1CN2C(S1)C(=N2)S</chem>

Verbindung Nr. S = Stabilisator	Struktur
S-9	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{NH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \quad \text{C}-\text{SH} \end{array}$
S-10	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{C}-\text{S}- \\ \quad \\ \text{NH} \end{array} \right]_2$
S-11	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C}-\text{C}_{11}\text{H}_{23} \\ \\ \text{N} \end{array}$
S-12	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C}-\text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \\ \text{N} \end{array}$
S-13	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \text{CH} \end{array}$
S-14	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \text{CH} \end{array}$
S-15	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH}-\text{C}-\text{C}-\text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \quad \text{CH} \end{array}$
S-16	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{HC} \quad \text{N}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{C} \quad \text{C}=\text{N} \quad \text{N} \end{array}$
S-17	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{NH} \\ \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{N} \quad \text{C}-\text{NHCOC}_9\text{H}_{19} \end{array}$
S-18	desgl. — $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
S-19	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{SH} \end{array}$

Verbindung Nr. S = Stabilisator	Struktur
S-20	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HBr}$
S-21	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SH}$
S-22	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{desgl.}$
S-23	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{desgl.}$
S-24	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SH}.$
S-25	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NHCOCH}_2\text{S}-\text{SO}_3\text{Na}$
S-26	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{C}-\text{SH} \end{array}$
S-27	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{desgl.}$
S-28	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{desgl.}$
S-29	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{C}-\text{SH} \end{array}$
S-30	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{desgl.}$
S-31	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{C}-\text{SH} \end{array}$
S-32	$\text{NHCOC}_{11}\text{H}_{23}$ 
S-33	 $\text{NHCOC}_{11}\text{H}_{23}$
S-34	$\text{NHCOC}_{11}\text{H}_{23}$ 

Verbindung Nr. S = Stabilisator	Struktur
S-35	
S-36	
S-37	desgl. — C ₁₁ H ₂₃
S-38	desgl. — C ₁₅ H ₃₁
S-39	
S-40	
S-41	
S-42	
S-43	
S-44	

Verbindung Nr. S = Stabilisator	Struktur
S-45	$ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{S} \\ \parallel \\ \text{HC} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^- $
S-46	$ \begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^- $
S-47	$ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^- $
S-48	$ \begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^- \\ \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \end{array} $
S-49	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{NHCOCH}_2 - \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{X}^- \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} $
S-50	$ \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH} $
S-51	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array} $
S-52	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array} $
S-53	$ \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3\text{Na} $
S-54	$ \text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Na} $

Allgemeines Verfahren und Anweisungen zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen

Zur Bewertung der in Tabelle I, II bzw. III aufgeführten kationischen Verbindungen (C), Ampholyte (A) und Stabilisatoren (S) wurden die folgenden Grundemulsionen gewählt:

1. Emulsionen für Kontaktkopierverfahren.
2. Emulsionen für Vergrößerungspapier (Projektionsvergrößerung).
3. Ammoniakemulsionen.
4. Negativemulsionen (»Boiled«-Typ).

Genauere Angaben über die Herstellung jeder Emulsion folgen weiter unten.

Die Herstellung der Emulsion erfolgt mittels ähnlicher Verfahren wie die Herstellung von Gelatineemulsionen, und es werden dem Fachmann bekannte Grundsätze der physikalischen und chemischen Reifung angewendet. Dazu wird eine Silbernitratlösung den in wäßrigem Polyvinylalkohol gelösten Alkalihalogeniden zugegeben und die so erhaltene Silberhalogeniddispersion einer chemischen Reifung unterworfen, wodurch die Silberhalogenidkörner ihre optimale Lichtempfindlichkeit erhalten. Vor der Ausfällung des Silberhalogenids oder während oder nach der anschließenden chemischen Reifungsstufe können Stabilisatoren und Antischleiermittel zugegeben werden. Die fertige Emulsion wird auf einen geeigneten Träger aufgetragen und dann auf übliche Weise belichtet und behandelt.

Um durch Verwendung der vorstehend beschriebenen synthetischen Zusatzstoffe optimale Ergebnisse zu gewährleisten, wird nachfolgend eine genaue Aufstellung der verschiedenen Faktoren, die die Eigenschaften der Polyvinylalkoholemulsionen beeinflussen, gegeben. Wenn dies möglich war, wurde zur Erläuterung ein Vergleich mit den bei Gelatineemulsionssystemen angewendeten Verfahren durchgeführt.

1. Herkunft des Polyvinylalkohols

Der zur Herstellung der erfindungsgemäßen photographischen Emulsionen verwendete Polyvinylalkohol ist ein durch Säurehydrolyse von Polyvinylacetat hergestellter Polyvinylalkohol mittlerer Viskosität. Derartige Materialien sind im Handel unter einer Vielzahl von Bezeichnungen erhältlich. So kann z. B. der von E. I. DuPont De Nemours & Company unter der Bezeichnung »Elvanol 90-25« und der von der Shawinigan Resins Corporation, Springfield, Mass., als »Gelvatol 2/75« in den Handel gebrachte Polyvinylalkohol verwendet werden.

Obgleich synthetische polymere Silberhalogenidträger nicht im gleichen Maße wie natürliche Substanzen, wie z. B. Gelatine, Änderungen der photographischen Eigenschaften unterliegen, können doch leichte Unterschiede in der photographischen Wirksamkeit mancher Ansätze von Polyvinylalkohol auftreten. In derartigen Fällen kann es erforderlich sein, geringfügige Änderungen in der Konzentration der ampholytischen und/oder kationischen Mittel vorzunehmen.

2. Menge an Polyvinylalkohol

Bei der Herstellung der meisten Gelatine-Silberhalogenid-Emulsionen ist es üblich, die physikalische

oder Ostwald-Reifung (Kornwachstum) in einer kleinen Menge der erforderlichen Gelatine durchzuführen und den größeren Teil der Gelatine zu einem späteren Zeitpunkt während des Herstellungsverfahrens zuzugeben. Es ist bekannt, daß die Gelatine eine wichtige Rolle bei dem physikalischen Reifungsverfahren spielt und daß durch ihre richtige Wahl und Verwendung die Größe und Verteilung der Silberhalogenidkörner geregelt werden kann.

Andererseits ist Polyvinylalkohol kein so gutes Schutzkolloid wie Gelatine, und es muß daher der größte Teil oder der gesamte erforderliche Polyvinylalkohol während der physikalischen Reifungsstufe anwesend sein.

Aus der weiter unten aufgeführten Formel geht hervor, daß etwa 150 bis 200,0 g einer 12,0- bis 15,0%igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol benötigt werden, um die Silberhalogenidkörner zu suspendieren, die aus 10,0 g Silbernitrat erhalten werden. Wird die Menge an Polyvinylalkohol auf unter 50,0 g je 10,0 g Silbernitrat gesenkt, so tritt normalerweise eine Sedimentation der Silberhalogenidkörner ein.

Wie bereits ausgeführt, wird die Aufnahmefähigkeit des Polyvinylalkohols für Silberhalogenid durch die vorstehenden ampholytisch-kationischen Mischungen erhöht. So kann z. B. ohne Verwendung der synthetischen Zusatzstoffe nur das aus 2,5 g Silbernitrat gewonnene Silberchlorid in 150,0 g eines 12%igen Polyvinylalkohols dispergiert werden. Nach Einverleibung der vorgeschlagenen ampholytisch-kationischen Mittel kann diese Menge jedoch auf 20,0 g Silbernitrat je 150,0 g 12%iger Polyvinylalkohol erhöht werden.

3. Auswahl der oberflächenaktiven Ampholyten und kationischen Verbindungen

Im allgemeinen dienen insbesondere die Ampholyten als Mittel zur Regelung der elektrischen Ladung der Silberhalogenidkörner, die letzten Endes das Ansprechen der Polyvinylalkoholemulsionen auf die physikalische und chemische Reifung bestimmt. In einigen Fällen müssen die Ampholyten durch eine oder mehrere kationische Verbindungen ergänzt werden, um bestimmte photographische Eigenschaften zu erzielen, die mit Ampholyten allein nicht erreichbar sind. Diese kationischen Verbindungen allein liefern jedoch sehr verschleierte Emulsionen, wenn nicht große Mengen an Stabilisatoren und Antischleiermittel mitverwendet werden; in diesem Falle sind die Emulsionen sehr wenig empfindlich und können nur zur Herstellung von Kopierpapier verwendet werden.

Es wurde nun gefunden, daß oberflächenaktive Betaine, die quaternäre Ammoniumgruppen und Carbonsäuregruppen enthalten, ausgezeichnete Peptisierungs- und physikalische Reifungseigenschaften aufweisen und vorzugsweise für alle Arten von Emulsionen verwendet werden. Die α -Betaine, in denen ein Kohlenstoffatom die funktionellen quaternären Stickstoff- und Carbonsäuregruppen trennt, sind ganz besonders für hochempfindliche Emulsionen geeignet, während die anderen Verbindungen dieser Reihe, nämlich β -, γ -, δ -Betaine usw., für verhältnismäßig unempfindliche Negativemulsionen verwendet werden.

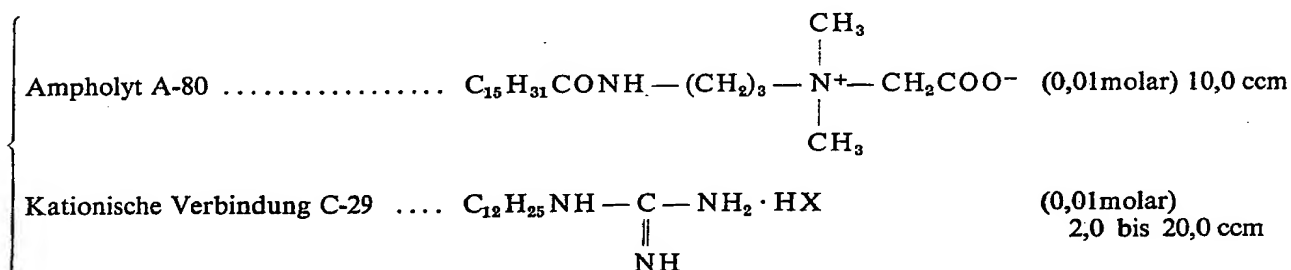
Die in Tabelle II aufgeführten oberflächenaktiven Aminosäuren werden, da sie nicht so wirksam (Kornwachstum, Peptisierung und Sensibilisierung) sind wie die Betaine, zur Herstellung von Positiv- und Papieremulsionen verwendet.

Die oberflächenaktiven Betaine und kationischen Verbindungen besitzen eine oder mehrere Amidbindungen als Teil ihrer molekularen Struktur und können im allgemeinen innerhalb eines verhältnismäßig breiten Konzentrationsbereiches angewendet werden, wodurch bei der Herstellung der Emulsion ein sehr weiter Bereich an Bedingungen angewendet werden kann. Da sie sehr geringe Peptisierungseigenschaften aufweisen, müssen die α -Betaine dieser Klasse zur Erreichung ihrer besten Wirksamkeit in Verbindung mit den kationischen Verbindungen angewendet werden.

Die optimale Konzentration der ampholytisch-kationischen Mischungen muß für jede Emulsion empirisch ermittelt werden. Ist die Konzentration der Zusatzstoffe zu gering, so scheiden sich die Silberhalogenidkörner ab; ist die Konzentration zu hoch, so zeigt sich eine übermäßige Schleierbildung. Im allgemeinen benötigen gering empfindliche Emulsionen mit feiner Korngröße höhere Konzentrationen an ampholytisch-kationischen Mitteln als die hochempfindlichen, grobkörnigen Emulsionen. Außerdem gestatten die ersteren einen größeren Konzentrationsbereich der kationischen Verbindungen als die letztgenannten.

Ansatz für Papieremulsion Nr. 1

(vgl. die Beispiele)



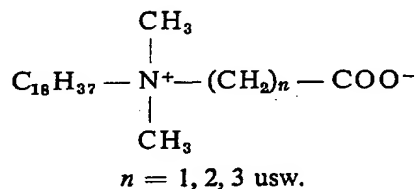
Ansatz für Emulsion mit hoher Empfindlichkeit Nr. 4a

(vgl. die Beispiele)

Ampholyt	Struktur wie oben	(0,01molar) 10,0 ccm
Kationische Verbindung	Struktur wie oben	(0,01molar) 0,3 bis 0,6 ccm

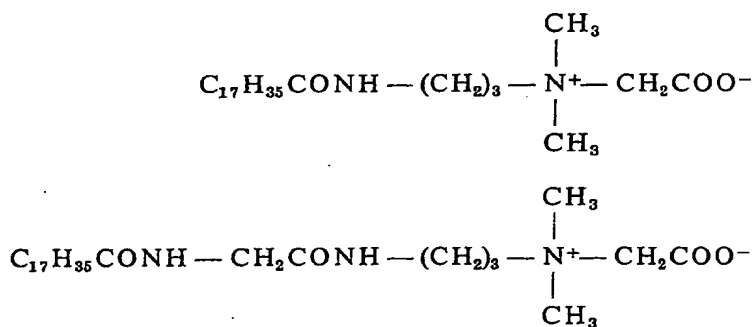
Es muß nochmals betont werden, daß die geringempfindlichen Emulsionen stärker mit synthetischen Antischleiermitteln stabilisiert sind als die hochempfindlichen Emulsionen und daher eine größere Konzentration an kationischen Verbindungen vertragen können.

Einige der ampholytischen Materialien sind an sich ausgezeichnete Peptisierungs- und physikalische und chemische Reifungsmittel, wie z. B.



und müssen in bestimmten Konzentrationen verwendet werden, damit die gewünschten photographischen Eigenschaften der Emulsion erhalten werden.

Andererseits peptisieren die amidhaltigen α -Betaine, wie z. B.

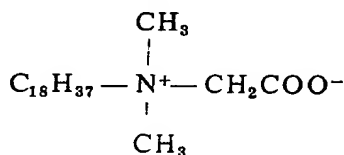


selbst bei hohen Konzentrationen (bis zu 50 ccm 0,01molarer Lösung je 10,0 g Silbernitrat) nur schlecht und müssen mit den in Tabelle I aufgeführten ober-

flächenaktiven kationischen Verbindungen kombiniert werden, damit eine zufriedenstellende Dispergierung der Silberhalogenidkörner gewährleistet ist. In letzte-

rem Falle ist die Konzentration der Ampholyten nicht sehr entscheidend, aber die kationischen Verbindungen müssen innerhalb eines sehr engen Bereiches angewendet werden. Es wird bemerkt, daß bei der Herstellung von hochempfindlichen Emulsionen keine Klasse von Verbindungen für sich allein wirksam ist.

In einigen Fällen ist es zweckmäßig, absichtlich einen guten peptisierenden Ampholyten, wie z. B.



in einer Konzentration zu verwenden, die geringer ist als die zur wirksamen Peptisierung der Körner erforderliche, und die gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Emulsion zu erreichen, indem man zusätzlich eine geeignete Menge der oberflächenaktiven kationischen Verbindung zusetzt.

Bei den hochempfindlichen Emulsionen des »Boiled«-Typs wird das maximale Kornwachstum im allgemeinen dann erzielt, wenn die Konzentration der Ampholyten und/oder kationischen Verbindungen gerade ausreicht, um die Körner richtig zu peptisieren. Oberhalb dieser kritischen Menge werden die Körner ständig feiner, und die Schleierbildung nimmt proportional zu. Es muß wiederum erwähnt werden, daß die Schleierbildung kontrolliert werden kann, indem die in Tabelle III aufgeführten Antischleiermittel und Stabilisatoren zugegeben werden.

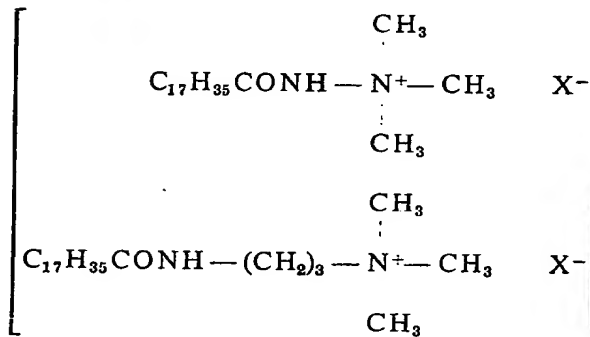
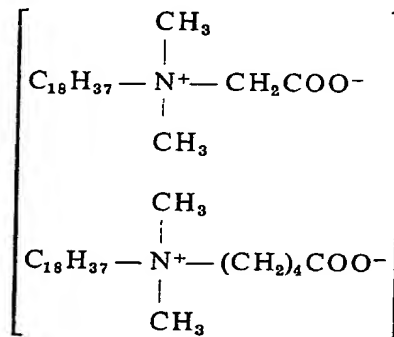
Im unteren Bereich der Konzentration der ampholytisch-kationischen Mittel besitzen die Körner eine sehr breite Verteilung, die durch eine Emulsion charakterisiert wird, die im unteren Bereich sehr empfindlich ist (»high toe speed«) und eine flache Gradation besitzt. Die oberen Grenzen des Konzentrationsbereiches liefern Emulsionen mit einer kleineren durchschnittlichen Korngröße, jedoch mit engerer Verteilung; daher zeigt die charakteristische Kurve eine geringere Empfindlichkeit und eine steilere Gradation. Es wird bemerkt, daß bei den Gelatineemulsionssystemen des »Boiled«-Typs ein ähnliches Verhältnis zwischen der Gelatinekonzentration und den physikalischen Reifungseigenschaften (Ostwald-Reifung) besteht. Es ist bekannt, daß die größten Korngrößen erhalten werden, wenn die Gelatinekonzentration auf einen Wert herabgesetzt wird, der nahe der zur Peptisierung der Körner erforderlichen Mindestmenge liegt.

Die meisten oberflächenaktiven ampholytischen und kationischen Materialien eignen sich für die erfindungsgemäßen Zwecke, wenn die ununterbrochene hydrophobe Kettenlänge zwischen etwa 8 und 18 Kohlenstoffatomen variiert. Unter C_8 kann im allgemeinen keine ausreichende Peptisierung der Körner erzielt werden. Verbindungen mit größeren Kettenlängen (C_{14} bis C_{18}) sind daher meistens wirksamer als solche, die kürzere Kettenreste (C_{10} bis C_{12}) aufweisen, und können auch in geringeren Mengen angewendet werden. Die Verbindungen mit kürzeren Ketten erlauben jedoch andererseits eine breitere und weniger entscheidende Regelung der Emulsionsherstellungsverfahren.

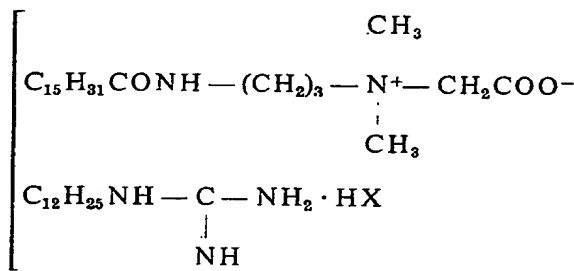
4. Vermischen der Bestandteile

Beim Arbeiten mit Gelatineemulsionssystemen ist es allgemein üblich, für bestimmte Arten von Emulsionen

geeignete Geiatinen auszuwählen und zu vermischen. Dieses Verfahren kann auch für Polyvinylalkohol-emulsionssysteme angewendet werden, wenn die gewünschten Eigenschaften der Emulsion nicht durch Einverleibung einzelner Zusatzstoffe erzielt werden können. Die Mischung kann aus einem oder mehreren Ampholyten und/oder einer oder mehreren kationischen Verbindungen bestehen. Die Emulsionen erhalten, soweit nicht unten Ausnahmen angegeben sind, auf diese Weise Eigenschaften, die etwa zwischen den durch Zugabe der einzelnen Zusatzstoffe erzielbaren Eigenschaften liegen, z. B.:



Bei den obigen Paaren wirkt jede einzelne Verbindung für sich als Peptisierungsmittel. Die nachfolgend aufgeführten Verbindungen, nämlich



sind jedoch beide einzeln nicht besonders wirksam, liefern aber, wenn sie miteinander kombiniert werden, eine ausgezeichnete peptisierende und das Kornwachstum fördernde Mischung.

5. Alkalihalogenidkonzentration

Alle ungewaschenen Silberchloridemulsionen wurden mit einem leichten Überschuß an Chloridionen hergestellt, z. B. 4,0 g Natriumchlorid je 10,0 g Silbernitrat.

Ungewaschene Emulsionen für Projektionskopierpapiere werden mit etwas weniger als der stöchiometrischen Menge an Kaliumbromid (6,5 g Kaliumbromid je 10,0 g Silbernitrat) und einem leichten

Überschuß an Natriumchlorid (0,45 g Natriumchlorid je 10,0 g Silbernitrat) hergestellt.

Hochempfindliche gewaschene Emulsionen können einen beträchtlichen Überschuß an Kaliumbromid (7,5 g je 10,0 g Kaliumbromid) enthalten, um das Wachstum der großen Körner zu erleichtern. Dieses das Kornwachstum fördernde Verfahren wird bei Gelatineemulsionssystemen ebenfalls angewendet.

Die Menge an Jodid kann zwischen 0,05 g Kaliumjodid je 10,0 g Silbernitrat bei Papieremulsionen und 1,5 g Kaliumjodid je 10,0 g Silbernitrat in höchstempfindlichen Emulsionen variieren. Wie bei den Gelatineemulsionssystemen sind auch die erfindungsgemäßen Emulsionen mit hohem Jodidgehalt empfindlicher, flacher in der Gradation und besitzen eine geringere Neigung zur Schleierbildung als die entsprechenden Emulsionen mit niedrigem Jodidgehalt. Die Menge an oberflächenaktivem kationischem Material muß proportional zum Jodidgehalt erhöht werden.

6. Änderungen in der Zugabe des Silbernitrates

Es ist allgemein üblich, die gewünschte Korngröße und -verteilung bei Gelatineemulsionssystemen zu erzielen, indem man die Zugabegeschwindigkeit des Silbernitrates variiert und/oder das Silbernitrat in mehrere Portionen teilt und dann portionsweise zugibt. Dieses Verfahren läßt sich ebenfalls auf Polyvinylalkoholemulsionssysteme anwenden, obgleich das Ansprechen der Emulsion auf diese Behandlung nicht so groß sein mag wie das der Gelatineemulsionssysteme. Es muß betont werden, daß die Auswahl der geeigneten Bestandteile für die bestimmte gewünschte Emulsion von größter Wichtigkeit ist und daß Änderungen in der Zugabe bzw. der Art der Zugabe des Silbernitrates in der Hauptsache nur zur Erzielung geringer Änderungen in den Emulsionseigenschaften angewendet werden.

7. Reifungstemperaturen

Alle in der vorliegenden Beschreibung aufgeführten Emulsionen können bei Temperaturen zwischen 30 und 90°C hergestellt werden, wobei die niedrigeren Temperaturen feinere Korngrößen und die höheren Temperaturen gröbere Körner liefern. Kopierpapieremulsionen (für das Kontakt- oder Projektionsverfahren) können physikalisch bei 30 bis 50°C gereift werden, während empfindliche Negativemulsionen am besten bei Temperaturen von 60°C und mehr hergestellt werden.

Die chemische Reifungsphase bei der Herstellung von Emulsionen wird 30 Minuten bis 1,0 Stunde bei 50°C durchgeführt.

8. Rührgeschwindigkeit

Die Polyvinylalkoholemulsionen wurden in Behältern aus rostfreiem Stahl hergestellt, die mit einer mechanischen, mit einer Geschwindigkeit von 200,0 U/min rotierenden Rührvorrichtung versehen sind.

Versuche haben gezeigt, daß die Eigenschaften der Emulsion durch eine Änderung der Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Durch eine langsame Rührgeschwindigkeit wird die Bildung von großen Körnern gefördert, wodurch empfindlichere, in der Gradation flachere und stärker verschleierte Emulsionen erhalten werden als bei Anwendung einer höheren Rührgeschwindigkeit.

Es wurde gefunden, daß die Rührgeschwindigkeit von höchster Bedeutung bei der Herstellung von Silber-

chloridemulsionen ist, die keine ampholytisch-kationischen Aktivierungsmittel enthalten. So wurde festgestellt, daß eine Emulsion mit verbesserter Empfindlichkeit erhalten werden konnte, wenn man die Rührgeschwindigkeit während der Zugabe des Silbernitrates auf 25 U/min herabsetzte und nach einer vorher bestimmten Pause wieder auf 200 U/min erhöhte. Die Empfindlichkeit der Emulsion und die Schleierbildung erhöhten sich proportional zur Länge der Pause. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß während des langsamen Rührens vorübergehend ein leichter Überschuß an Ag^+ -Ionen in der Emulsion aufrechterhalten wird. Dadurch wird auf der Kornoberfläche eine positive Ladung erzeugt, wodurch das Kornwachstum des Silberhalogenids verursacht wird.

9. Waschen der Polyvinylalkoholemulsionen

Bei Gelatineemulsionssystemen kann die Entfernung der unerwünschten Salze auf zwei verschiedene Weisen erfolgen:

- a) Die Emulsion wird abgekühlt, zu einem Gel verarbeitet, zerkleinert und unter laufendem Wasser bis zur Erzielung einer bestimmten Leitfähigkeit gewaschen.
- b) Die flüssige Emulsion wird mit anorganischen Salzen ausgefällt und die Emulsionsteilchen durch Dekantieren gewaschen.

Im Gegensatz zu Gelatine bildet Polyvinylalkohol kein thermoreversibles Gel, und es muß daher das Fällverfahren gemäß Punkt b) zur Entfernung der löslichen Salze angewendet werden.

Es ist bekannt, daß Polyvinylalkoholemulsionen vorübergehend unlöslich gemacht werden können, indem sie mit bestimmten anorganischen Salzen, wie z. B. Natrium- oder Ammoniumsulfat, ausgefällt werden, und dann einer Waschbehandlung unterworfen werden können. Die Größe und Härte der ausgefallten Teilchen hängen von der Art, der Konzentration und der Temperatur der Fälllösung ab und von der Geschwindigkeit, mit der diese zu der Polyvinylalkoholemulsion zugegeben wird. Ammoniumsulfat liefert eine zähere Ausfällung als Natriumsulfat; Mischungen dieser beiden Verbindungen führen zur Bildung von Teilchen mittlerer Härte. Wenn während der Behandlung zum Unlöslichmachen der Emulsion langsam gerührt wird, so verwandelt sich die Emulsion in eine gelatineartige Masse, die auseinandergerissen und zerkleinert werden muß, bevor sie gewaschen werden kann. Kleine Teilchen können im allgemeinen durch folgende Maßnahmen erhalten werden:

- a) Verdünnen der Emulsion mit Wasser vor der Ausfällung;
- b) Herabsetzen der Zugabegeschwindigkeit der Fälllösung;
- c) Erhöhen der Rührgeschwindigkeit und
- d) Herabsetzen der Temperatur der Emulsion vor der Ausfällung.

Polyvinylalkoholemulsionen, die in harten Teilchen ausgefällt werden, widerstehen einer heftigen Waschbehandlung mehrere Stunden, sind dann jedoch in der Regel an der Oberfläche zu stark und in der Mitte des Teilchens nicht ausreichend gewaschen. Andererseits werden Emulsionen, die in Form weicher Teilchen

ausgefällt werden, teilweise gelöst, bevor die wasserlöslichen Salze vollständig entfernt worden sind.

Die Ausfällung der Polyvinylalkoholemulsionen wird durchgeführt, indem den unten beschriebenen hochempfindlichen Emulsionen eine der folgenden Lösungen zugegeben wird:

- a) Natriumsulfat (20,0%/ig) 350,0 ccm oder
- b) Ammoniumsulfat (40%/ig) 200,0 ccm oder
- c) Mischungen von a) und b).

Die zerkleinerte Emulsion wird in einen Behälter gegeben, mit einer doppelten Lage eines groben Gewebes bedeckt und mit einem 20°C warmen, langsamen, aber stetigen Strom filtrierten Wassers gewaschen, der durch ein am Boden des Behälters angebrachtes Rohr eintritt. Die Teilchen werden innerhalb von 2,0 bis 3,0 Stunden sorgfältig gewaschen. In den meisten Fällen wiegt die gewaschene und abgetropfte Emulsion 230,0 bis 240,0 g. In Abhängigkeit von der gewünschten Viskosität wird die Emulsion mit Wasser oder 5,0% Polyvinylalkohol auf ein Gewicht von 250,0 g gebracht. In einigen Fällen, wenn die Emulsion nicht hart genug ausgefällt wurde und/oder wenn zu lange gewaschen wurde, kann das Gewicht auf Grund des absorbierten Wassers zwischen 260,0 und 320,0 g variieren.

Die Emulsion wird erneut in flüssige Form gebracht, indem man sie gewisse Zeit »schmelzen« läßt. Die Zeit und die Temperatur für eine Emulsion, die in einer solchen Härte und einer solchen Teilchengröße ausgefällt wurde, daß sie 2 bis 3 Stunden gewaschen werden konnte, betragen 30 Minuten bei 70°C. Eine kürzere Zeit und niedrigere Temperaturen führen zur Bildung unvollständig dispergierter Emulsionen. Wurden weichere Teilchen ausgefällt, so kann die Temperatur auf etwa 65°C herabgesetzt werden.

Da nur schwer Polyvinylalkoholemulsionsteilchen von einheitlicher Größe und Härte hergestellt werden können, wurde das Fällverfahren zum Waschen von Polyvinylalkoholemulsionen durch ein Waschverfahren mittels Dialyse ersetzt. Im Gegensatz zu Gelatineemulsionen kann dieses Verfahren für Polyvinylalkoholemulsionen angewendet werden, da Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Dispersionen bei Zimmertemperatur oder weniger flüssig sind.

Die Reinigung durch Dialyse wird einfach erreicht, indem man die Emulsion in Behälter aus Pergament- oder Zellophanpapier schüttet (jeder Behälter faßt etwa 300,0 g der Emulsion) und diese Behälter dann in einen Tank gibt, durch den ein langsamer, aber stetiger Strom frischen Wassers mit einer Temperatur von 15 bis 20°C fließt. Die Emulsion, die während der Dauer der Dialyse ständig gerührt wird, ist nach etwa 15,0 Stunden vollständig gewaschen. Gegebenenfalls kann die Menge der so entfernten löslichen Salze durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt werden.

Sobald die Dialyse beendet ist, ist die Polyvinylalkoholemulsion für die chemische Reifung bereit. Wie bekannt ist, müssen häufig geeignete Regelungen des pAg-Wertes der Emulsion vorgenommen werden, da die erforderliche Menge an löslichen Bromidionen entfernt worden sein kann, falls die Waschdauer nicht geregelt wurde.

10. Chemische Reifung der Polyvinylalkoholemulsionen

Es wird angenommen, daß bestimmte in Gelatine anwesende Verunreinigungen die chemische Reifung

der Silberhalogenidemulsionen verursachen. Diese Materialien werden als sogenannte labile Schwefelverbindungen bezeichnet, da sie bei bestimmten pH-Werten und Temperaturen mit dem Silberhalogenid unter Bildung von Silbersulfid reagieren. Es wurde angenommen, daß die Anwesenheit von Silbersulfidflecken auf der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle in gewisser Weise die außergewöhnliche Lichtempfindlichkeit der Körner verursacht.

Einige Stoffe, die als chemische Reifungsmittel bekannt sind, sind Natriumthiosulfat, Natriumtetrathionat, Thioharnstoff und Thioamidderivate. Bei Polyvinylalkoholemulsionen wurde beobachtet, daß Natriumthiosulfat genauso wirksam ist wie die meisten labilen Schwefelverbindungen; daher wurde bei den meisten nachstehend aufgeführten Versuchen zur Herstellung von Emulsionen Natriumthiosulfat verwendet.

Wie bereits ausgeführt, spricht keine der sogenannten »inerten« Polyvinylalkoholemulsionen wesentlich auf die chemischen Reifungsmittel an, obgleich die Versuche innerhalb eines großen Bereiches von pH-Werten und Temperaturen durchgeführt werden können. Polyvinylalkoholemulsionen, die mit den erfindungsgemäßen ampholytisch-kationischen Mischungen hergestellt wurden, können jedoch genau wie die üblichen Gelatineemulsionen zur Erzielung einer erhöhten Empfindlichkeit mit Natriumthiosulfat chemisch gereift werden. Die festgestellte Erhöhung der Empfindlichkeit beträgt mehr als das 10- bis 100fache der chemisch nicht gereiften Emulsionen, wobei der Kontrast und die maximale Dichte proportional ansteigen.

Die erforderliche Menge an Natriumthiosulfat hängt von der Art der Emulsion, der Menge der einverleibten ampholytisch-kationischen Stoffe und der Menge des Antischleiermittels, das der Emulsion zu Stabilisierungszwecken zugesetzt wird, ab. Im allgemeinen sprechen hochempfindliche Emulsionen, die einen geringen Gehalt an Stabilisator aufweisen, sehr gut auf kleine Mengen Natriumthiosulfat an (0,5 bis 2,0 ccm einer 0,001molaren Lösung je 100,0 g Emulsion); gering empfindliche, stärker stabilisierte Emulsionen benötigen eine etwas größere Menge (1,0 bis 5,0 ccm einer 0,001molaren Lösung je 100,0 g der Emulsion).

Das chemische Reifungsverfahren wird innerhalb von 30 Minuten bis 1,0 Stunde bei einer Temperatur von 50°C durchgeführt.

Das Natriumthiosulfat oder die anderen chemischen Reifungsmittel können während jeder beliebigen Stufe des Herstellungsverfahrens zugegeben werden; die besten Ergebnisse wurden jedoch erhalten, wenn die chemische Reifung durchgeführt wurde, nachdem die überschüssigen löslichen Salze aus der Emulsion entfernt worden waren.

Hochempfindliche Emulsionen reagieren am besten auf die Behandlung mit labilen Schwefelverbindungen und Emulsionen für Projektionskopierpapiere am schlechtesten. Im allgemeinen werden ungewaschene Silberchloridemulsionen keiner chemischen Reifung unterworfen.

11. Goldsensibilisierung von Polyvinylalkoholemulsionen

Es wurde festgestellt, daß die aktivierten Polyvinylalkoholemulsionen genauso gut auf die Sensibilisierung

mit Goldsalzen und -komplexen ansprechen wie übliche Gelatineemulsionen. Die Goldsensibilisierung wird während der chemischen Reifung durchgeführt und führt zu einer 1,0- bis 1½fachen Verbesserung der Empfindlichkeit von 1 bis 1½ Blendenöffnungen, verglichen mit der durch chemische Reifung allein erzielten Verbesserung.

Eine Ammoniummaurothiocyanatlösung wird hergestellt, indem man 0,1 ccm Goldchloridlösung (40,0% Gold) zu 100,0 ccm Ammoniumthiocyanid (1,0%) zugibt und die erhaltene Lösung mit Wasser auf 1 l ergänzt. Für je 100,0 g der Polyvinylalkoholemulsion werden 0,4 bis 1,2 ccm der obigen Goldlösung verwendet.

12. Stabilisierung von Polyvinylalkoholemulsionen

Alle photographischen Emulsionen, gleichgültig, ob sie aus Gelatine oder Polyvinylalkohol hergestellt werden, besitzen eine deutliche Neigung zur Schleierbildung, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, um diese Schleierbildung zu verhindern. Die Schleierbildung kann während der physikalischen oder chemischen Reifung oder während der Lagerung des fertigen Produktes auftreten.

Es wurde bereits bemerkt, daß die oberflächenaktiven ampholytischen und kationischen Materialien in solchen Mengen verwendet werden müssen, daß eine ausreichende Peptisierung der Silberhalogenidkörner gewährleistet ist. Unglücklicherweise steigt das Ausmaß der Schleierbildung proportional zur Konzentration der Aktivierungsverbindungen, und es ist nicht immer möglich, die gewünschte Größe und Verteilung der Körner sowie eine optimale chemische Reifung bei Verwendung einer außerordentlich kleinen Menge an Zusatzstoffen zu erzielen. Aus praktischen Gründen sollten daher die Aktivierungsmittel über einen breiten Konzentrationsbereich angewendet werden können. Eine der Funktionen eines zufriedenstellenden Stabilisators besteht deshalb darin, einen möglichst breiten Bereich von Bedingungen bei der Emulsionsherstellung zu gewährleisten.

Da die Oberfläche der Silberhalogenidkörner durch die adsorbierten oberflächenaktiven Ampholyten und Kationen positiv aufgeladen wird, kann der Stabilisator oder das Antischleiermittel z. B. so wirken, daß er einen Teil der positiv geladenen Stellen entfernt, neutralisiert oder »maskiert«. Auf Grund eines alten Grundsatzes der Emulsionsstabilisierung wird weiterhin angenommen, daß der Stabilisator die Fähigkeit besitzt, die Konzentration der Ag⁺-Ionen in der Emulsion durch Bildung von Silbersalzen oder komplexen Ionen mit außerordentlich geringer Stabilität zu regeln.

Eine Überprüfung der Struktur der in Tabelle III aufgeführten Stabilisatoren zeigt, daß sie alle die schwach sauren —SH-, >NH- oder —OH-Gruppen

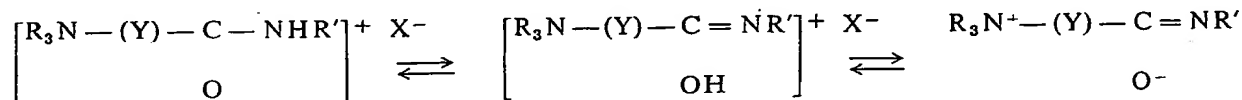
enthalten oder diese Gruppen bei der Hydrolyse während der Reifung oder Lagerung freisetzen. Die Verbindungen S-1 bis S-10 sind die in der photographischen Literatur allgemein als Stabilisatoren beschriebenen Typen, während Verbindungen S-11 bis S-39 übliche, mit langkettigen Resten modifizierte Stabilisatoren sind. Die langkettigen Stabilisatoren besitzen etwas andere Eigenschaften als die üblichen Stabilisatoren, da sie wahrscheinlich fester von der Oberfläche des Korns adsorbiert werden als die letztgenannten. Werden die langkettigen Materialien in überschüssigen Mengen verwendet, so scheinen sie die Gradation der Emulsion abzuflachen, bevor sie den unteren Teil (»toe portion«) der charakteristischen Kurve desensibilisieren.

Einige Stabilisatoren, wie z. B. die Verbindungen S-41 bis S-49 in Tabelle III, enthalten in der gleichen molekularen Struktur sowohl einen langkettigen Rest wie auch eine quaternäre Ammoniumgruppe. Diese Substanzen wurden synthetisch hergestellt, um zu versuchen, die schleierbildenden Eigenschaften der oberflächenaktiven kationischen Materialien zu vermindern. Es wurde jedoch festgestellt, daß die doppel-funktionellen Verbindungen desensibilisierend wirkten und daher nur in Mischung verwendet werden können oder für sich allein zur Herstellung von geringempfindlichen Emulsionen.

Tabelle III enthält auch einige typische anionische oberflächenaktive Materialien, wie z. B. die Verbindungen S-50 bis S-55. Diese Verbindungen sind eigentlich keine typischen Antischleiermittel und wirken wahrscheinlich in dem Polyvinylalkoholemulsionssystem, indem sie mit den ampholytisch-kationischen Mischungen um einen Platz auf der Kristalloberfläche konkurrieren. Sie dienen zur Bewirkung geringfügiger Änderungen in den Eigenschaften der Emulsion.

Es muß bemerkt werden, daß die langkettigen Guanidin- und Biguanidderivate insofern einzigartig sind, als sie von Haus aus desensibilisierend, jedoch in Verbindung mit den oberflächenaktiven Ampholyten als typische kationische Verbindungen wirken. Diese Verhaltensweise beruht wahrscheinlich darauf, daß die Guanidine und Biguanide mit der COOH-Gruppe in dem Ampholyten unlösliche Salze (USA.-Patentschrift 2 704 710) bilden und das Gleichgewicht des inneren Salzes oder Zwitterions verlagern, so daß die funktionelle kationische Gruppe, d. h. die quaternäre Ammoniumgruppe, leicht vorherrscht.

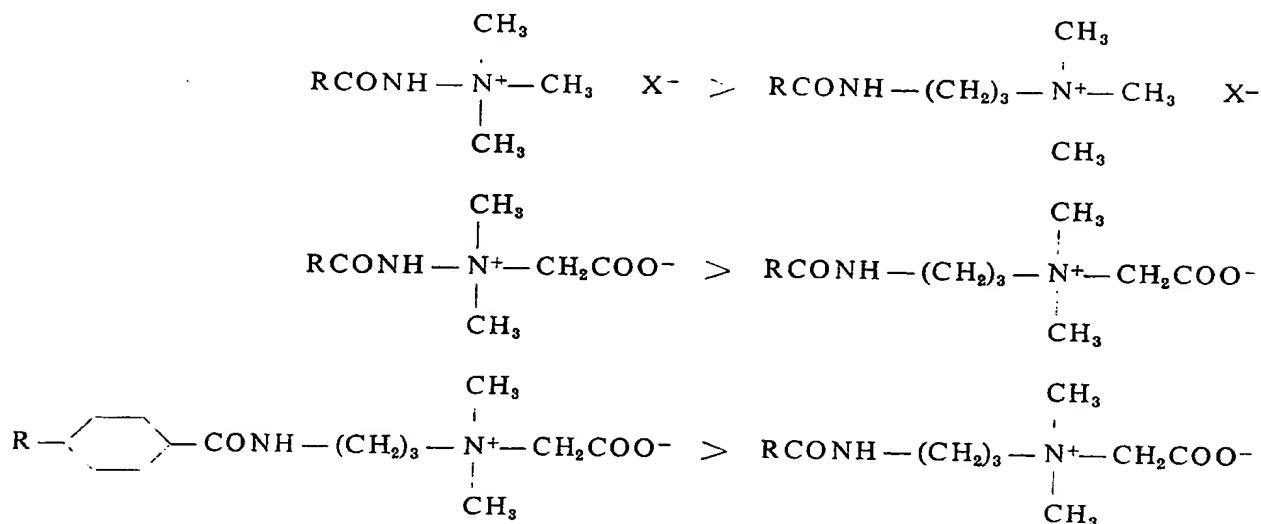
Die langkettigen Ampholyte und kationischen Verbindungen, die eine funktionelle Amidgruppe enthalten, wirken, abgesehen von ihren guten peptisierenden und das Kornwachstum fördernden Eigenschaften, auch als milde Antischleiermittel und Stabilisatoren. Die stabilisierende Wirkung der Amidbildung kann einer Tautomerie zugeschrieben werden, in der ein schwach saures Enolautomer, das als Antischleiermittel wirkt, gebildet wird.



Das Verhältnis von Enol- zur Ketoform wird durch die benachbarten Substituenten im Molekül beeinflusst und durch die Fähigkeit der Enolform, an der Bildung

des inneren Salzes teilzunehmen. So ist die stabilisierende Wirkung bei aromatischen Carboxamiden und bei Carboxamiden, die einer quaternären Stickstoff-

gruppe benachbart liegen, wesentlich stärker als in geradkettigen aliphatischen Amiden.



Eine Sulfonamidbindung in der ampholytischen oder kationischen Struktur gleicht in bezug auf ihre stabilisierenden und die Schleierbildung verhindernden Eigenschaften der Carboxamidbindung.

Die Auswahl und die Bewertung des Stabilisators erfolgte auf empirischer Basis. Bei der Bewertung der Versuchsemulsionen wurde festgestellt, daß eine nicht ausreichende Menge an stabilisierenden und die Schleierbildung verhütenden Mitteln zur Bildung von Emulsionen führt, die zwar sehr empfindlich, jedoch auch stark verschleiert sind. Umgekehrt liefert ein Überschuß an Stabilisator eine geringempfindliche, aber reine Emulsion, da durch einen solchen Überschuß die chemische Reifung beeinträchtigt wird.

Die in Tabelle III aufgeführten synthetischen Stabilisatoren und Antischleiermittel können während jeder Stufe des Herstellungsverfahrens zugegeben werden. Werden sie jedoch vor Zuführung des Silbernitrat einverleibt, so müssen geeignete Modifizierungen vorgenommen werden, um die Änderungen, die in dem Grad der Peptisierung und dem Kornwachstum eintreten können, zu kompensieren.

Wie bereits ausgeführt, sind die geringempfindlichen Papieremulsionen mit großen Mengen der schleierbildenden Kationen aktiviert und müssen daher stark stabilisiert werden. Hierzu werden etwa 2,0 bis 5,0 ccm einer 0,01molaren Stabilisatorlösung je 100,0 g Emulsion benötigt.

Die gewaschenen hochempfindlichen Negativemulsionen weisen nur einen geringen Gehalt an kationischen Verbindungen auf und erfordern daher beträchtlich kleinere Mengen an Stabilisator als die Papieremulsionen. Im allgemeinen reichen 0,2 bis 1,0 ccm einer 0,01molaren Lösung je 100,0 g Emulsion aus.

Die Negativemulsionen müssen außerordentlich sorgfältig hergestellt werden, und eine sehr hohe Empfindlichkeit kann nur durch eine sehr genaue Regelung aller Variablen bei der Herstellung der Emulsion, wie z. B. der Art und der Menge an ampholytisch-kationischem Mittel, chemische Reifung und Stabilisatoren, erzielt werden.

Die einfachsten, jedoch wirksamsten Mittel zur Regelung der Reifung und Antischleiermittel für hochempfindliche Emulsionen sind Bromid- oder Jodidionen. Bei dem Herstellungsverfahren müssen

alle unerwünschten löslichen Salze durch Ausfällung oder Dialyse ausgewaschen werden; das Ergebnis davon kann sein, daß die Konzentration der adsorbierten Bromidionen unter die erwünschte Grenze absinkt. Die Konzentration der löslichen Halogenidionen kann erneut geregelt werden, indem während der chemischen Reifung 1,0 bis 2,0 ccm eines 1%igen Kaliumbromids oder 0,5 bis 1,0 ccm eines 1%igen Kaliumjodids je 100,0 g der Emulsion zugegeben werden.

Die Schleierbildung in hochempfindlichen Polyvinylalkoholemulsionen während der Lagerung kann verhindert werden, indem man der Emulsion eine Natriumbenzolsulfatatlösung, die Spuren eines organischen Disulfids enthält, wie z. B. in USA.-Patentschriften 2 057 764, 2 394 198, 2 438 716, 2 440 110 und 2 440 106 beschrieben, einverleibt. Zu diesem Zwecke sind etwa 2,0 ccm einer 20,0%igen Natriumbenzolsulfatatlösung je 100,0 g der Emulsion erforderlich.

13. Ammoniakemulsionen

Ammoniumhydroxyd ist ein ausgezeichnetes physikalisches Reifungsmittel für Gelatineemulsionen und eignet sich zur Herstellung von grobkörnigen, höchstempfindlichen, kontrastreichen Emulsionen für Röntgenplatten bei Temperaturen von nur 55°C. Bei Polyvinylalkoholemulsionen ist diese Verbindung nicht geeignet, da sie, obgleich sie ein wirksames Peptisierungsmittel ist, das Kornwachstum selbst bei Temperaturen von bis zu 70°C nicht merklich fördert.

Eine nichtmodifizierte, gewaschene, mit Ammoniak behandelte Polyvinylalkoholemulsion besitzt die Empfindlichkeit eines Projektionsvergrößerungspapiers, kann jedoch nach Einverleibung der ampholytisch-kationischen Mischungen, labilen Schwefelverbindungen und Goldkomplexe physikalisch und chemisch zu einer geringempfindlichen Negativemulsion gereift werden. Langkettige Guanidinderivate eignen sich hierbei besonders als kationische Verbindungen.

Wegen der erhöhten Aufnahmefähigkeit eines mittels des Ammoniakverfahrens hergestellten Polyvinylalkohols für Silberhalogenidkörner ist es möglich, das Verhältnis von Silberverbindung zu Polyvinylalkohol weit über das Verhältnis heraufzusetzen, das die

gleiche, durch ein »Boiled«-Verfahren hergestellte Emulsion besitzt.

14. Optische Sensibilisierung von Polyvinylalkoholemulsionen

Im allgemeinen sind für die optische Sensibilisierung von erfindungsgemäß hergestellten photographischen Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen Maßnahmen und Verfahren erforderlich, die mit den bei Gelatineemulsionen angewandten Verfahren analog sind. Daher können alle, bei Silberhalogenid-Gelatine-Emulsionen wirksamen sensibilisierenden Farbstoffe im allgemeinen auch für Polyvinylalkoholemulsionen verwendet werden.

Genaue Untersuchungen des Verlaufs der optischen Sensibilisierung bei Polyvinylalkoholemulsionen haben ergeben, daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen der elektrischen Ladung auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörner und der Art und dem Grad der optischen Sensibilisierung besteht. Es ist bemerkenswert, daß die Sensibilisierung zweiter Ordnung erleichtert wird, wenn die Silberhalogenidkörner in Gegenwart von oder durch Behandlung mit den vorstehend beschriebenen Ampholyten und kationischen Verbindungen hergestellt werden.

15. Auftragen und Verarbeiten von Polyvinylalkoholemulsionen

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohol-Silberhalogenid-Emulsionen wurden durch Eintauchen aufgetragen, wobei als Träger ein doppelt schweres Baryt-Rohpapier oder ein auf geeignete Weise mit einer Haftschrift versehener Celluloseesterfilm verwendet wurde.

Nach dem Belichten wurden die Überzüge mit üblichen Negativentwicklern, wie z. B. Ansco PERMADOL, ISODOL, NORMADOL, Formel Nr. 47 oder 17, oder mit Papierentwicklern, wie z. B. Ansco VIVIDOL oder Formel Nr. 125 entwickelt.

Ansco Formel Nr. 125 besaß die folgende Zusammensetzung:

Heißes Wasser	750,0 g
Metol	3,0 g
Natriumsulfit	44,0 g
Hydrochinon	12,0 g
Natriumcarbonat	65,0 g
Kaliumbromid	2,0 g
Wasser auf	1,0 l

Für Papieremulsionen wird die obige Mischung mit 2,0 l Wasser verdünnt und die Entwicklung bei 20°C etwa 1,0 bis 2,0 Minuten durchgeführt. Für hochempfindliche Polyvinylalkoholemulsionen wird die Mischung mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, und die Entwicklung erfolgt innerhalb von 3,0 bis 5,0 Minuten bei 20°C.

Alle vorstehend beschriebenen Polyvinylalkoholemulsionen können entwickelt, fixiert und allgemein verarbeitet werden, ohne daß ein Härtungsmittel verwendet werden muß. Werden die bearbeiteten Papierüberzüge jedoch bei erhöhter Temperatur getrocknet, wie z. B. an einer heißen Ferrotypietrommel, so wird ein Härtungsmittel benötigt, um ein Schmelzen des Polyvinylalkohols zu verhindern. Hierzu eignet sich besonders ein Melaminformaldehydharz des in den USA.-Patentschriften 2367511 und 2691604 beschriebenen Typs. Die Härtung der aufgetragenen Emulsion

kann jedoch auch erfolgen, indem die Überzüge, bevor sie auf die Ferrotypietrommel gelegt werden, kurz in einer 2,0- bis 5,0%igen Boraxlösung gespült werden.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele enthalten genaue Angaben über die Herstellung von vier Grundtypen an photographischen Emulsionen, bei denen Polyvinylalkohol als Träger für das Silberhalogenid verwendet wurde. Sie dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne dieses zu beschränken.

Die in den Beispielen verwendeten Ampholyten, kationischen Verbindungen und Stabilisatoren wurden aus Tabelle I, II und III ausgewählt. Die nachstehend beispielsweise aufgeführten Verbindungen können untereinander ausgetauscht und in den weiter unten genannten Konzentrationen angewendet werden.

Ampholyte	A-6, 24, 43, 49, 70, 71, 75, 78, 79, 83 und 94
Kationische Verbindungen	C-4, 19, 29, 39, 48, 51, 83 und 84
Stabilisatoren	S-1, 3, 4, 27, 30 und 37

Die ungewaschenen Papieremulsionen wurden der Einfachheit halber verwendet und können gegebenenfalls durch geringe Änderung in der Zusammensetzung zu gewaschenen Emulsionen umgewandelt werden.

Es ist klar, daß die Menge der Zusatzstoffe, die in den unten genannten Zusammensetzungen angeführt sind, sich als besonders geeignet erwiesen haben für die in der vorliegenden Beschreibung verwendeten Materialien, Vorrichtungen und Bedingungen. Selbstverständlich können durch geringe Modifizierungen des Herstellungsverfahrens die photographischen Eigenschaften der Emulsionen geändert werden.

Beispiel 1

Ungewaschene Emulsionen für Kontaktkopierpapier

Teil I

Gelvatol 2/75 (12,0%)	150,0 g
Natriumchlorid (10,0%)	40,0 ccm
Ampholyt (0,01molar), s. obige Liste	10,0 ccm
Kationische Verbindung (0,01molar), s. obige Liste	8,0 ccm

Teil II

Silbernitrat	10,0 g
Wasser	70,0 ccm

Teil II wurde innerhalb von 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 50°C zu Teil I zugegeben, worauf die erhaltene Silberchloriddispersion 30 Minuten bei 50°C digerieren gelassen wurde. Zu 100,0 g der Emulsion wurden die folgenden Stoffe zugegeben:

Optisch sensibilisierender Farbstoff (0,05%)	1,0 bis 10,0 ccm
Stabilisator S-1 (0,5%)	0,6 bis 1,2 ccm
und Stabilisator S-3 (0,01molar)	2,0 bis 5,0 ccm
oder Stabilisator S-4 (0,1%)	2,0 bis 5,5 ccm
Saponin (8,0%)	1,6 ccm
Wasser	nach Bedarf

Die wie oben bearbeiteten, aufgetragenen Emulsionen besaßen photographische Eigenschaften, die mit typischen Gelatine-Silberhalogenid-Emulsionen für Kontaktkopierpapiere, wie z. B. dem Ansco CONVIRA-, LUSTREX- oder MONODEX-Materialien vergleichbar waren.

Beispiel 2

Ungewaschene Emulsionen für Projektionskopierpapier 10

Teil I

Gevaltoll 2/75 (12,0%)	150,0 g
Kaliumbromid (50,0%)	13,0 ccm
Natriumchlorid (10,0%)	4,5 ccm
Kaliumjodid (10,0%)	0,0 bis 0,5 ccm
Ampholyt (0,01 molar), s. obige Liste	5,0 bis 10,0 ccm
Kationische Verbindung (0,01 molar), s. obige Liste	2,0 ccm

Teil II

Silbernitrat	10,0 g
Wasser	50,0 ccm

Teil II wurde innerhalb von 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 50°C zu Teil I zugegeben und die Mischung 30 Minuten bei 50°C digerieren gelassen. Darauf wurden zu je 100,0 g der Emulsion die folgenden Bestandteile zugegeben und die Emulsionen dann 30 Minuten bei 50°C gereift:

Natriumthiosulfat (0,001 molar)	1,0 bis 5,0 ccm
Stabilisator S-3 (0,01 molar) oder Stabilisator S-4 (0,1%)	2,0 bis 5,0 ccm
oder Stabilisator S-37 (0,01 molar)	2,0 bis 5,0 ccm
Saponin (8,0%)	1,6 ccm
Wasser	nach Bedarf

Die wie oben beschrieben behandelten, aufgetragenen Emulsionen entsprechen in ihren Eigenschaften typischen Gelatineemulsionen für Projektionskopierpapier, wie z. B. dem Ansco JET-, CYORKA- oder INDIATONE-Papieren.

Beispiel 3

Gewaschene Emulsionen des »Ammoniak-Typs«

Teil I

Elvanol 90-25 (12,0%)	150,0 g
Kaliumbromid (50,0%)	15,0 bis 20,0 ccm
Kaliumjodid (10,0%)	4,0 ccm
Ampholyt (0,01 molar), s. obige Liste	5,0 ccm
Kationische Verbindung C-29 (0,01 molar)	1,0 bis 2,0 ccm

Teil II

Silbernitrat	10,0 g
Ammoniumhydroxyd (28,0%)	10,0 ccm
Wasser	40,0 ccm

Teil II wurde innerhalb von 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 50 bis 70°C zu Teil I zugegeben

und die Mischung 30 Minuten bei 50 bis 70°C digerieren gelassen. Die Emulsionen wurden 15 Stunden bei 20°C durch Dialyse gemäß dem oben beschriebenen Verfahren gewaschen. Zu je 100,0 g der Emulsion wurden dann die folgenden Komponenten zugegeben und die Emulsionen 30 Minuten bei 50°C gereift:

Natriumthiosulfat (0,001 molar)	0,5 bis 2,0 ccm
Natriumbenzolsulfonat (20,0%)	2,0 ccm
Goldlösung (wie oben beschrieben hergestellt)	0,8 ccm
Kaliumjodid (1,0%)	0,5 bis 1,0 ccm
oder Kaliumbromid (1,0%)	1,0 bis 2,0 ccm
und/oder Stabilisator S-3 (0,01 molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder Stabilisator S-27 (0,01 molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder Stabilisator S-30 (0,01 molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder Stabilisator S-37 (0,01 molar)	0,2 bis 1,0 ccm

Vor dem Auftragen werden die folgenden Materialien zugegeben:

Optisch sensibilisierender Farbstoff (0,05%)	1,0 bis 10,0 ccm
Saponin (8,0%)	1,6 ccm
Wasser	nach Bedarf

Die wie oben beschrieben bearbeiteten, aufgetragenen Emulsionen besitzen photographische Eigenschaften, die denen von typischen geringempfindlichen Negativemulsionen des Gelatineemulsionssystems, wie z. B. den Ansco Commercial-, Commercial Ortho- oder Process-Filmen, entsprechen.

Beispiel 4

Gewaschene, hochempfindliche Negativemulsionen des »Boiled«-Typs

Teil Ia

Elvanol 90-25 (15,0%)	200,0 g
Kaliumbromid (50,0%)	15,0 bis 20,0 ccm
Kaliumjodid (10,0%)	2,0 bis 8,0 ccm
Ampholyte: A-43, 49 oder 94	5,0 bis 20,0 ccm
Kationische Verbindungen: (0,01 molar), s. obige Liste	0,3 bis 0,6 ccm
oder	

Teil Ib

Elvanol 90-25 (15,0%)	200,0 g
Kaliumbromid (50,0%)	15,0 bis 20,0 ccm
Kaliumjodid (10,0%)	2,0 bis 8,0 ccm
Ampholyte: A-24, 70, 71, 75, 78, 79 oder 83 (0,01 molar)	0,5 bis 5,0 ccm
Kationische Verbindungen: (0,01 molar) s. obige Liste	0,0 bis 0,3 ccm

oder	
Teil Ic	
Elvanol 90-25 (15,0%) ...	200,0 g
Kaliumbromid (50,0%) ..	15,0 bis 20,0 ccm
Kaliumjodid (10,0%) ...	2,0 bis 8,0 ccm
Ampholyte: A-24, 70, 71, 75, 78, 79 oder 83 (0,01molar)	0,5 bis 1,0 ccm
Kationische Verbindungen: (0,01molar), s. obige Liste	0,1 bis 0,5 ccm
Teil II	
Silbernitrat	10,0 g
Wasser	50,0 ccm

Bei dem Teil Ia müssen die schlecht peptisierenden, amidhaltigen α -Betaine in Kombination mit den oberflächenaktiven kationischen Verbindungen verwendet werden. Bei Teil Ib kann ein gut oder mittelmäßig peptisierendes Betain für sich oder gegebenenfalls in Kombination mit kleinen Mengen der kationischen Komponenten verwendet werden. Die Ampholyten des Teiles Ic werden absichtlich in so kleinen Konzentrationen verwendet, daß sie allein nicht zufriedenstellend peptisieren können; ihre optimale Wirksamkeit wird erzielt, indem man das kationische Material zusetzt.

Teil II wird zu Teil Ia, Ib oder Ic innerhalb von 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 70°C zugegeben und die Mischung 30 Minuten bei 70°C digerieren gelassen. Die Emulsionen werden gemäß dem oben beschriebenen Verfahren 15 Stunden bei 20°C durch Dialyse gewaschen. Zu je 100,0 g der Emulsion werden die folgenden Komponenten zugegeben und die Emulsionen dann 30 Minuten bei 50°C gereift:

Natriumthiosulfat (0,01molar)	0,5 bis 2,0 ccm
Natriumbenzolsulfonat (20,0%)	2,0 ccm
Goldlösung (wie oben beschrieben hergestellt) ...	0,8 ccm
Natriumcarbonat (1,0%) ..	0,0 bis 2,0 ccm
Kaliumjodid (1,0%)	0,5 bis 1,0 ccm
oder	
Kaliumbromid (1,0%)	1,0 bis 2,0 ccm
und/oder	
Stabilisator S-3 (0,01molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder	
Stabilisator S-27 (0,01molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder	
Stabilisator S-30 (0,01molar)	0,2 bis 1,0 ccm
und/oder	
Stabilisator S-37 (0,01molar)	0,2 bis 1,0 ccm

Vor dem Auftragen werden die folgenden Stoffe 60 einverleibt:

Optisch sensibilisierender Farbstoff (0,05%)	1,0 bis 10,0 ccm
Saponin (8,0%)	1,6 ccm
Wasser	nach Bedarf

Die wie oben behandelten, aufgetragenen Emulsionen entsprachen in ihren photographischen Eigen-

schaften typischen hochempfindlichen Negativemulsionen des Gelatineemulsionssystems, wie z. B. den Anso ISOPAN-, ALL WEATHER PAN-, SUPREME PAN-, TRIPLE S PAN-Porträt- oder Superpan- 5 PRESS-Porträt-Filmen.

Obgleich vorzugsweise Polyvinylalkohol als synthetischer polymerer Träger verwendet wird, da er leicht erhältlich ist und gute Eigenschaften besitzt, können erfindungsgemäß auch andere Träger für Silberhalogenid angewendet werden, die nicht die natürlichen sensibilisierenden Faktoren der Gelatine aufweisen: 10 Beispiele für derartige Materialien sind: Methylcellulose, Cellulosesulfat, Oxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gummiarabikum, Tragantgummi, mesquite gum, gum ghatti, Stärke, Eiweiß, Zein, 15 Kollodium, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon und aus ungesättigten Materialien, wie z. B. Styrol, Maleinsäure usw., hergestellte Polymerisate.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung und Sensibilisierung von Silberhalogeniddispersionen in synthetischen kolloidalen Trägern, wie z. B. Polyvinylalkohol. Es ist jedoch offensichtlich, daß das vorstehend beschriebene Verfahren auch auf Silberhalogenid-Gelatine-Emulsionen angewendet werden kann, wie z. B. auf im Handel erhältliche Gelatine, die physikalisch nicht verwendbar ist oder keine natürlichen Sensibilisatoren oder Verzögerer aufweist. 25 Daher können die beschriebenen synthetischen Zusatzstoffe allgemein verwendet werden, um die Aufnahme für Silberhalogenid und den Grad der Peptisierung zu erhöhen, die physikalischen und chemischen Reifungseigenschaften solcher Gelatinesorten zu modifizieren und ganz allgemein die sensitometrischen Eigenschaften der daraus hergestellten 30 Emulsionen zu verbessern.

Herstellung der Verbindungen

Da in der vorliegenden Beschreibung eine große Anzahl von chemischen Verbindungen genannt wird, werden nur beispielsweise Herstellungsverfahren beschrieben. So dient z. B. die Herstellung eines tertiären Alkylamins, das mindestens einen geraden langkettigen Alkylrest enthält, zur Erläuterung der Herstellungsweise aller Verbindungen dieser Reihe. In einigen Fällen, wenn die Verbindungen im Handel erhältlich sind, werden die Namen, die Hersteller oder andere Quellen angegeben. Ist die Verbindung aus der chemischen Literatur bekannt, so wird die betreffende 50 Literaturstelle angeführt.

Die Herstellung der Verbindungen wird in der gleichen Reihenfolge angegeben, wie sie in Tabellen I, II und III aufgeführt sind. Der Kürze halber werden keine Namen oder Formeln genannt, sondern die Verbindungen werden durch ihre C- (kationische Verbindung), A- (Ampholyt) oder S- (Stabilisator) Zahlen identifiziert.

Kationische Verbindungen (C)

C-1 Kann jedes beliebige, gerade, langkettige, primäre Alkylamin sein, in dem die lange Kette ein Alkylrest mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen ist; hergestellt unter der Bezeichnung »ARMEENS« von der Armour Chemical Company, Chicago.

C-2 F. = 41 bis 42°C; hergestellt gemäß dem Verfahren der deutschen Patentschrift 657 358.

- C-3 Eine Suspension aus 66 g (2,2 Mol) Paraformaldehyd in 170,5 g (4 Mol) Ameisensäure (90%ig, wäßrig) wurde gerührt und erhitzt, während eine heiße Lösung aus 213 g (1 Mol) Tetradecylamin (»ARMEEN 14 D«, Armour Co.) in 500 ccm Benzol mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben wurde, daß ein mäßiges Wallen aufrechterhalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung 1½ Stunden gerührt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und eine Lösung von 187 g (2,73 Mol) Kaliumhydroxyd (85%ig, Kügelchen) in 325 ccm Methanol unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde ½ Stunde gerührt und die Schichten getrennt. Die Benzolschicht wurde über Nacht auf Natriumhydroxydkügelchen stehengelassen. Darauf wurde die Benzollösung abdekantiert und das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt. Die Destillation des Rückstandes unter vermindertem Druck lieferte 184,7 g (76,5% der Theorie) N,N-Dimethyltetradecylamin; Kp._{0,08} – 0,07 = 115 bis 125°C.
- C-4 Hergestellt wie C-3, wobei jedoch an Stelle von Tetradecylamin (»ARMEEN 14 D«) Hexadecylamin (»ARMEEN 16 D«) und Octadecylamin (»ARMEEN 18 D«) verwendet wurden.
- C-6 Hergestellt von Rohm & Haas Company, Philadelphia, unter der Bezeichnung »OPEEDMA«.
- C-7 Hergestellt durch Vermischen von 2 Mol Äthylendiamin mit 1 Mol 1,10-Dibromdecan gemäß dem in Rec. Trav. Chim., 58, S. 544 (1939), beschriebenen Verfahren.
- C-8 Hergestellt durch Erhitzen von 0,1 Mol 1,10-Dibromdecan mit 0,3 Mol Morpholin in Äthanol. Das unlösliche Material wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat im Vakuum fraktioniert. Die bei 186 bis 190°C destillierende Fraktion wurde gesammelt und durch Lösen in wäßriger Essigsäure und Ausfällung mit einer 10%igen Natriumhydroxydlösung gereinigt.
- C-9 Wurde wie C-8 hergestellt, wobei jedoch n-Dibutylamin an Stelle von Morpholin verwendet wurde; Kp.₁₅ = 109 bis 115°C.
- C-10 Wurde hergestellt, indem 1,2 Mol Diäthylamin und 0,2 Mol 1,10-Dibromdecan in Benzol zum Rückfluß erhitzt wurden. Das unlösliche Material wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat im Vakuum destilliert. Das Produkt (Kp.₁ = 142 bis 145°C) wurde gesammelt.
- C-11 Wurde hergestellt, indem α-Aminolaurinsäure in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äthanol erhitzt wurde. Der Alkohol wurde durch Destillation entfernt und der Rückstand aus einer Mischung von Äthanol und Petroläther auskristallisiert. F. = 67°C.
- C-12 Wurde hergestellt, indem α-Aminolaurinsäuremethylester in Methanol gelöst und die Lösung mit Ammoniak gesättigt wurde. Nachdem die Lösung 5 Tage stehengelassen worden war, wurden das Lösungsmittel und das Ammoniak abdestilliert und der Rückstand aus wäßrigem Methanol auskristallisiert. F. = 90 bis 91°C.

- C-13 Wurde hergestellt, indem 0,342 Mol Methyl-N,N-dimethylglycinat in Gegenwart von 1,0 g wasserfreiem Natriumcarbonat mit 0,31 Mol Hexadecylamin umgesetzt wurden. Die Mischung wurde mehrere Stunden auf eine maximale Kesseltemperatur von 220°C erhitzt. Der abgekühlte Rückstand wurde in Wasser gegossen. Das Wasser wurde abgetrennt und die organische Schicht im Vakuum destilliert. Die unter einem Druck von 0,05 bis 0,09 mm Hg bei 165 bis 180°C siedende Fraktion wurde gesammelt. F. = 48 bis 49°C.
- C-14 Wurde hergestellt, indem zuerst 0,5 Mol Natriumchloracetat mehrere Stunden mit 2,4 Mol Diäthylamin zum Rückfluß erhitzt wurden. Das überschüssige Amin wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dann mit 230 ccm Methanol behandelt, welches 0,5 Mol Hexadecylamin enthielt. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden auf 240°C erhitzt. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert und die Fraktion mit Kp._{0,05} = 172 bis 175°C gesammelt.
- C-15 Wurde hergestellt, indem 0,3 Mol Caprylsäure und 0,33 Mol 3-Dimethylaminopropylamin erhitzt wurden. Die Reaktionszeit betrug 30 Minuten bei 200 bis 230°C. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert und gesammelt. Kp._{0,6} = 155 bis 156°C.
- Auf ähnliche Weise wurden die kationischen Verbindungen C-16, C-17, C-18, C-19 und C-20 hergestellt, wobei die geeigneten Fettsäure- oder Säurehalogenide verwendet wurden:
- C-16 Kp.₂ = 175 bis 178°C.
- C-17 Kp.₁ = 195 bis 204°C.
- C-18 Kp._{0,09} = 173 bis 178°C.
- C-19 Kp._{0,08} = 194 bis 197°C; F. = 57 bis 58°C.
- C-20 Konnte nicht destilliert werden, und das Reaktionsprodukt wurde durch Auskristallisation aus Aceton gereinigt; F. = 62 bis 64°C.
- C-21 Wurde gemäß dem in J. Chem. Soc., S. 401 (1942), beschriebenen Verfahren aus 2 Mol Benzylamin und 1 Mol n-Tetradecylbromid hergestellt.
- C-22 Wurde hergestellt, indem 0,2 Mol Sebacylchlorid und 0,4 Mol 3-Dimethylaminopropylamin 2 Stunden bei Rückflußtemperatur in 100 ccm trockenem Benzol erhitzt wurden. Das Benzol und das überschüssige Amin wurden abfiltriert und der Rückstand aus Benzol auskristallisiert; F. = 100 bis 102°C.
- C-23 Wurde hergestellt wie C-15, wobei jedoch Stearoylchlorid und 2-Diäthylaminoäthylamin verwendet wurden; F. = 61 bis 62°C.
- C-24 Wurde hergestellt, indem 0,05 Mol 6-Aminochinolin 2 Stunden in einem Dampfbad mit 0,05 Mol Myristoylhalogenid in 25 ccm Pyridin erhitzt wurden. Die Mischung wurde in Wasser gegossen und der feste Rückstand aus einer Mischung von Äthanol und Petroläther auskristallisiert; F. = 90 bis 91°C.
- C-25 Wurde wie C-24 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von 6-Aminochinolin 2-Aminopyridin verwendet wurde.

- C-26 Wurde durch Polymerisation von 4-Vinylpyridin unter Verwendung von Ammoniumsulfat als Katalysator hergestellt.
- C-27 Wurde hergestellt, indem eine Mischung aus 0,1 Mol Octylamin und 0,1 Mol S-Methylisothiuronium-p-toluolsulfonat in 25 ccm Äthanol 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurde. Das Produkt wurde aus Aceton auskristallisiert; F. = 82 bis 83°C.

Die folgenden Verbindungen wurden wie C-27 hergestellt, wobei jedoch das jeweils geeignete langkettige Amin verwendet wurde.

- C-28 F. = 94 bis 95°C.
- C-29 F. = 103°C.
- C-30 F. = 76 bis 80°C.
- C-31 F. = 79 bis 85°C.
- C-32 F. = 87 bis 91°C.
- C-33 F. = 88 bis 89°C.
- C-34 Wurde hergestellt, indem 0,67 Mol Dodecylamin-p-toluolsulfonat und 0,66 Mol Dicyandiamid in 50 ccm Dimethylformamid 3,5 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurden. Darauf wurden 12,5 g Kupfersulfat · 5 H₂O in 50 ccm Dimethylformamid zugegeben und der so ausgefällte rosa Kupferkomplex von C-34 durch Filtrieren entfernt. Der Komplex wurde durch Erhitzen in Gegenwart von Eisessigsäure und p-Toluolsulfonsäure gespalten und das kupferfreie Produkt aus Methanol auskristallisiert; F. = 217 bis 218°C.
- C-35 Wurde wie C-34 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Dodecylamin Hexadecylamin verwendet wurde; F. = 208 bis 210°C.
- C-36 Wurde gemäß dem Verfahren der USA.-Patentschrift 2 704 710 aus 4-Decoxyanilin und Dicyandiamid hergestellt.
- C-37 Wurde hergestellt, indem zuerst 15 g Polyoxymethylen und 0,5 Mol Anilin in 300 ccm 95%igem Äthanol erhitzt wurden. Man erhielt ein Kondensationsprodukt (F. = 137 bis 138°C), welches wahrscheinlich das polymere Anil war. Dieses Material wurde mit 0,2 Mol Dicyandiamid in 100 ccm Wasser und 16,4 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt und die gesamte Mischung 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Durch die Behandlung mit einem Alkali wurde ein Feststoff erhalten, der in Essigsäure gelöst und mit Aceton ausgefällt wurde.
- C-38 Ist zusammen mit anderen tertiären Aminoxyden in den USA.-Patentschriften 2 169 976, 2 185 163 und 2 159 967 beschrieben.
- C-39 Wurde hergestellt, indem 0,033 Mol Methyl-p-toluolsulfonat und 0,03 Mol Dimethylhexadecylamin in 100,0 ccm Aceton 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurden. Die Mischung wurde abgekühlt, mit Äther verdünnt und das feste Material durch Filtrieren entfernt. Das rohe Produkt wurde aus Äthanol auskristallisiert; F. = 223 bis 229°C (Zersetzung).

Die folgenden Verbindungen C-40 bis C-67 wurden im Handel erworben oder wie C-39 hergestellt. Der Kürze halber sind nur die Quaternisierungsmittel aufgeführt, da die Struktur der tertiären Amine vor der

Quaternisierung aus den verschiedenartigen Strukturen ersichtlich ist.

- C-40 Ist in USA.-Patentschrift 2 075 958 beschrieben.
- 5 C-41 Hergestellt aus Dibutyloctadecylamin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 69 bis 70°C.
- C-42 Ist in J.A.C.S., 68, S. 755 (1946), beschrieben.
- C-43 Wurde aus dem tertiären Amin und Äthylbromacetat hergestellt; F. = 54 bis 56°C.
- 10 C-44 In den Handel gebracht von Rohm & Haas Company unter der Bezeichnung »HYAMINE 1622«.
- C-45 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 132 bis 134°C.
- 15 C-46 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 89 bis 91°C.
- 20 C-47 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 86°C.
- C-48 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 110 bis 111°C.
- 25 C-49 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 111 bis 112°C.
- 30 C-50 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Chloracetamid; F. = 89 bis 90°C.
- C-51 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 105 bis 107°C.
- 35 C-52 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Äthylbromacetat; F. = 62 bis 64°C.
- C-53 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-tert.-amin und Äthyl-γ-brombutyrat; F. = 62 bis 65°C.

Bei der Herstellung der obengenannten Verbindungen C-45 bis C-53 wurden, mit Ausnahme von C-51, die darin verwendeten langkettigen Alkylamido-tert.-amine aus der entsprechenden langkettigen Fettsäure und 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt.

Das Zwischenprodukt für C-51 wurde hergestellt, indem zuerst Stearoylchlorid mit Glycin zur Herstellung von N-Stearoylglycin (F. = 120 bis 122°C) umgesetzt wurde. Dieses Produkt wurde durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol in den entsprechenden Methylester umgewandelt. Der Ester (F. = 78°C) wurde dann mit 3-Dimethylaminopropylamin behandelt, wodurch N-(3-Dimethylaminopropyl)-2-stearamidoacetamid erhalten wurde; F. = 97 bis 99°C.

- C-54 Hergestellt aus dem langkettigen Alkenylsuccinimido-tert.-amin und Chloracetamid.
- 60 C-55 Hergestellt aus dem langkettigen Alkenylsuccinimido-tert.-amin und Äthylbromid; F. = 170 bis 172°C.
- C-56 Hergestellt aus dem Succinimido-tert.-amin und Brom-N-octadecylacetamid; F. = 187 bis 188°C.
- C-57 Hergestellt aus Succinimido-tert.-amin und Hexadecylbromid; F. = 160 bis 162°C.

- C-58 Hergestellt aus dem Acetamido-tert.-amin und Hexadecyl-p-toluolsulfonat; F. = 134 bis 135°C.
- C-59 Hergestellt aus dem langkettigen Alkenylsuccinimido-tert.-amin und Phenacylbromid.
- C-60 Hergestellt aus dem N-langkettigen Alkyl- α -dimethylaminoacetamid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 112 bis 113°C.
- C-61 Hergestellt aus dem N-langkettigen Alkyl- α -diäthylaminoacetamid und Benzylbromid; F. = 140 bis 141°C.
- C-62 Hergestellt aus dem N-langkettigen Alkyl- α -dimethylaminoacetamid und Phenacylbromid; F. = 142 bis 144°C.
- C-63 Hergestellt aus dem N-langkettigen Alkyl- α -diäthylaminoacetamid und Äthylbromacetat; F. = 71 bis 73°C.
- C-64 Hergestellt aus dem N-langkettigen Alkyl- α -diäthylaminoacetamid und Äthyl- γ -bromn-butyrat; F. = 37 bis 38°C.
- C-65 Hergestellt aus dem langkettigen Alkoxybenzamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 126 bis 127°C.
- C-66 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-benzamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 158°C.
- C-67 Hergestellt aus dem langkettigen Alkylamido-benzamido-tert.-amin und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 155°C.

Bei den obengenannten Verbindungen C-54 bis C-57 wurden die verwendeten Succinimido-tert.-amine aus dem entsprechenden Bernsteinsäureanhydrid und 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt. Das Acetamido-tert.-amin für C-58 wurde aus Essigsäure oder Essigsäureanhydrid und 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt.

Für die Verbindungen C-60 bis C-64 wurden die N-langkettigen Alkyl- α -dimethylamino- und Alkyl- α -diäthylaminoacetamide aus den entsprechenden langkettigen Alkylaminen und geeigneten N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthylglycinstern gewonnen.

Das langkettige Alkoxybenzamido-tert.-amin für C-65 wurde aus p-Hexadecoxybenzoesäure und 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt.

Das langkettige, zur Herstellung von C-66 und C-67 erforderliche Acylamidobenzamid-tert.-amin wurde aus p- oder m-Palmitamidobenzoesäure und 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt.

Die Verbindungen C-68 bis C-79 sind quaternäre Salze heterocyclischer Basen und können im allgemeinen hergestellt werden, indem äquimolare Mengen einer gewünschten heterocyclischen Base und des geeigneten Quaternisierungsmittels miteinander erhitzt werden. So wurde C-68 hergestellt, indem 1 Mol Hexadecylbromid und 1 Mol Pyridin erhitzt wurden. Es wurde ein quaternäres Salz erhalten; F. = 58 bis 59°C.

- C-69 Wurde wie C-68 hergestellt, wobei Octadecyl-p-toluolsulfonat und Pyridin verwendet wurden; F. = 129 bis 130°C.
- C-70 Hergestellt aus α -Bromlauramid und Pyridin; F. = 147 bis 148°C.
- C-71 Hergestellt aus N-Octylnicotinamid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 104°C.

- C-72 Hergestellt aus N-Decylnicotinamid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 112 bis 113°C.
- C-73 Hergestellt aus N-Dodecylnicotinamid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 116°C.
- C-74 Hergestellt aus N-Hexadecylnicotinamid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 110 bis 111°C.
- C-75 Hergestellt aus N-Hexadecylnicotinamid und Benzylbromid; F. = 95 bis 97°C.
- C-76 Hergestellt aus N-Hexadecylnicotinamid und Äthylbromacetat; F. = 106 bis 107°C.
- C-77 Hergestellt aus Nicotinsäureäthylester und Hexadecylbromid; F. = 101 bis 102°C.
- C-78 Hergestellt aus 4-Polyvinylpyridin und Butylbromid.
- C-79 Hergestellt aus 2-Methylbenzthiazol und Octadecyl-p-toluolsulfonat; F. = 137 bis 138°C.
- C-80 Wurde hergestellt, indem 1 Mol unsymmetrisches Dimethylhydrazin mit $\frac{1}{2}$ Mol Dodecylbromid in Äthanol erhitzt wurde; F. = 156 bis 161°C.
- C-81 Hergestellt aus unsymmetrischem Dimethylhydrazin und Hexadecyl-p-toluolsulfonat; F. = 178 bis 180°C.
- C-82 Hergestellt aus unsymmetrischem Dimethylhydrazin und Octadecyl-p-toluolsulfonat; F. = 177 bis 179°C.
- C-83 Hergestellt aus C-81 und Essigsäureanhydrid durch 15stündiges Erhitzen auf einem Dampfbad; F. = 75 bis 76°C.
- C-84 Wurde hergestellt, indem 0,05 Mol Palmitinsäuredimethylhydrazid und 0,1 Mol Methyl-p-toluolsulfonat 5 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde in Aceton gelöst und das Produkt mit trockenem Äther ausgefällt; F. = 100 bis 102°C.
- C-85 Wurde wie C-84 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Palmitinsäurehydrazid Stearinsäure—unsymmetrisches Dimethylhydrazid verwendet wurde; F. = 113 bis 114°C.
- C-86 Hergestellt aus Palmitinsäuredimethylhydrazid und Äthylbromacetat; F. = 152 bis 154°C.
- C-87 Hergestellt aus p-Palmitinamidobenzoessäure—unsymmetrischem Dimethylhydrazid; F. = 156 bis 159°C.
- C-88 Hergestellt aus p-Hexadecoxybenzoesäure—unsymmetrischem Dimethylhydrazid und Methyl-p-toluolsulfonat; F. = 129 bis 130°C.
- C-89 Wurde hergestellt, indem 0,01 Mol Hexadecyldimethylamin (C-4) und 0,01 Mol 2-Chlorbenzthiazol 7 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde mit Äther verrieben, abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Das rohe Produkt wurde gereinigt, indem es in heißem Aceton gelöst und mit trockenem Äther ausgefällt wurde. Die gereinigten quaternären Salze besaßen einen F. = 225 bis 226°C.
- C-90 Wurde hergestellt, indem 0,01 Mol N-(3-dimethylaminopropyl)-stearamid (s. oben) und 0,02 Mol 2-Chlorbenzthiazol 12 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt wurden.
- C-91 Wurde hergestellt, indem eine Mischung aus 0,02 Mol 2-Chlorchinolin und 0,01 Mol Hexadecyldimethylamin erhitzt wurde; F. = 228 bis 230°C.

- C-92 Wurde hergestellt, indem eine Mischung aus 0,005 Mol unsymmetrischem N,N-Dimethylhexadecansulfonylhydrazid und 0,01 Mol Methyl-p-toluolsulfonat 1 Stunde in einem Dampfbad erhitzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde mit trockenem Äther verrieben und durch Lösen in heißem Aceton und anschließende Ausfällung mit trockenem Äther gereinigt. Das gereinigte, hell-cremefarbene Produkt besaß einen F. = 105 bis 106°C. Das erforderliche Sulfohydrazid wurde in Gegenwart von wäßrigem Natriumcarbonat aus 0,02 Mol 1-Hexadecansulfonylchlorid und 0,033 Mol unsymmetrischem Dimethylhydrazid gewonnen. Auf diese Weise wurde unsymmetrisches N,N-Dimethylhexadecansulfonylhydrazid erhalten; F. = 66 bis 67°C.
- C-93 F. = 70 bis 71°C. Wurde durch Alkylierung von 0,04 Mol Tetracycläthylsulfid mit 0,04 Mol Methyljodid in Gegenwart von 50 ccm Methanol hergestellt. Die Reaktion erfolgte, indem die obigen Stoffe 6 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt wurden. Die Reinigung wurde durch Auskristallisation aus einer Mischung von 95%igem Äthanol und Äther durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich allgemein zur Herstellung von Alkylsulfoniumhalogeniden.
- C-94 F. = 125°C. Wurde durch Quarternisierung von N-(3-Dimethylaminopropyl)-hexadecansulfonamid mit Methyl-p-toluolsulfonat hergestellt. Das erforderliche Sulfonamid wurde hergestellt, indem Hexadecansulfonylchlorid (F. = 49 bis 50°C) mit 3-Dimethylaminopropylamin in Benzollösung erhitzt wurde. Das Zwischenprodukt wurde aus Petroläther umkristallisiert (F. = 68 bis 69°C).
- C-95 F. = 131 bis 132°C. Wurde aus N-(3-Dimethylaminopropyl)-4-lauramidobenzolsulfonamid und Methyl-p-toluolsulfonat hergestellt. Das erforderliche Sulfonamid wurde gewonnen, indem 4-Lauramidobenzolsulfonylchlorid (F. = 67 bis 69°C) mit 3-Dimethylaminopropylamin in Benzollösung erhitzt wurde. Das Zwischenprodukt wurde aus einer Mischung von Benzol und Petroläther auskristallisiert (F. = 77 bis 78°C).
- ein gleiches Volumen Aceton zugegeben wurde. Nach dem Kühlen wurde das feste Material abfiltriert und aus Methanol—Aceton auskristallisiert.
- 5 A-2 Wurde wie A-1 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Dodecylamin Hexadecylamin verwendet wurde.
- A-3 Wurde wie A-1 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Dodecylamin Octadecylamin verwendet wurde.
- 10 A-4 Ist ein von der B. F. Goodrich Chemical Company, Akron, Ohio, in den Handel gebrachtes Produkt.
- 15 A-5 Wurde auf ähnliche Weise wie A-1 hergestellt, wobei jedoch Hexadecylamin und Natriumbrompropionat verwendet wurden.
- A-6 Wurde hergestellt, indem 0,038 Mol N-Hexadecyl-2-pyrrolidon 26 Stunden mit einer Lösung von 20 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure in 50 ccm Wasser zum Rückfluß erhitzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt, ein Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde durch Auskristallisation aus einer Mischung von Äthanol und Petroläther (1:10 Volumteile) gereinigt.
- A-7 Wurde hergestellt, indem 0,03 Mol ϵ -Aminocaprinsäurehydrobromid, 0,03 Mol Tetracyclbromid, 0,06 Mol Natriumhydroxyd (gelöst in 5 ccm Wasser) und 25 ccm Äthanol 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurden. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand aus einer Mischung von gleichen Volumen Methanol und Aceton auskristallisiert.
- A-8 Wurde gemäß dem Verfahren der USA.-Patentschrift 2 652 328 aus Dodecylamin und Natriumbrommethansulfonat hergestellt.
- 40 A-9 Wurde aus molaren Anteilen von Natriumchloracetat und Methyloctadecylamin hergestellt, indem 11 Stunden unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel auf einem Dampfbad erhitzt wurde. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus Methanol—Aceton gereinigt.
- 45 A-10 Wurde aus α -Bromlaurinsäure und konzentriertem Ammoniumhydroxyd, welches Spuren von Ammoniumcarbonat enthielt, hergestellt, indem 3 Stunden auf 58°C erhitzt wurde. Nach der Auskristallisation aus Essigsäure besaß der erhaltene weiße Feststoff einen F. = 263°C.
- A-11 Wurde hergestellt, indem 0,1 Mol-Einheiten 1-Vinyl-2-pyrrolidonpolymerisat mit einer Lösung von 90 ccm 40%iger Bromwasserstoffsäure und 120 ccm Wasser 20 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurden. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Äthanol gelöst und mit Aceton ausgefällt.
- 60 A-12 Wurde durch Mischpolymerisation von 2-Vinylpyridin und Acrylsäure hergestellt.
- A-13 Wurde hergestellt, indem 0,2 Mol Natriumbromacetat mit 0,1 Mol Hexadecylamin in wäßrigem Äthanol zum Rückfluß erhitzt wurden. Das Äthanol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus wäßrigem Äthanol und Aceton auskristallisiert. Das gereinigte Produkt zersetzte sich bei 160°C.

Ampholytische Verbindungen (A)

Wie bei den kationischen Verbindungen sind auch hier nur die Angaben über die Herstellung einiger beispielsweise Verbindungen aufgeführt. In einigen Fällen wird auch lediglich auf ein früher angegebenes Verfahren Bezug genommen bzw., wenn es sich um Handelsprodukte handelt, nur die Herstellerfirma angegeben.

Die Verbindungen A-1 bis A-21 sind verschiedene Aminocarbonsäuren und wurden durch Umsetzung einer Aminoverbindung mit der entsprechenden Halogenverbindung hergestellt; eine Ausnahme bildet die Verbindung A-8, welche ein Taurinderivat ist.

- A-1 Wurde hergestellt, indem 0,1 Mol Dodecylamin mit 0,1 Mol Natriumbromacetat in 20 ccm 50volumprozentigem Äthanol erhitzt wurde. Nach 8 Stunden wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand in Methanol aufgenommen, dem

- A-14 Wurde hergestellt, indem 0,02 Mol Natriumbromacetat und 0,02 Mol α -Aminolaurinsäure in wäßrigem Methanol zum Rückfluß erhitzt wurden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Kristallisation aus Methanol-Aceton gereinigt. 5
- A-15 Wurde durch Erhitzen von 0,3 Mol Natriumbromacetat und 0,1 Mol N-Dodecyläthylendiamin in wäßrigem Methanol erhalten. 10
- A-16 Wurde hergestellt, indem 0,1 Mol α -Bromlaurinsäure und 0,3 Mol Äthanolamin in wäßrigem Methanol 5 Stunden erhitzt wurden. 10
- A-17 Hergestellt gemäß dem in J. Chem. Soc., 99, S. 572 (1911), beschriebenen Verfahren; F. = 174 bis 175°C. 15
- A-18 ϵ -Benzoylamino- α -bromcapronsäure, die gemäß dem in »Organic. Synthesis«, Coll. Vol. II, S. 74, beschriebenen Verfahren hergestellt worden war, wurde zur Herstellung von ϵ -Benzoylamino- α -hexadecylaminocapronsäure mit Hexadecylamin kondensiert. Dieses Zwischenprodukt wurde mit 40,0%iger Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, wodurch die gewünschte ϵ -Amino- α -hexadecylaminocapronsäure (A-18) erhalten wurde. 25
- A-19 Wurde gemäß dem in J. Chem. Soc., 99, S. 1584 (1911), beschriebenen Verfahren hergestellt; F. = 108°C. 30
- A-20 Wurde gemäß den in USA.-Patentschriften 2 320 232 und 2 312 967 beschriebenen Verfahren hergestellt. 30
- A-21 Wurde durch Alkalihydrolyse von N-(3-Dimethylaminopropyl)-octadecenylsuccinimid mit Natriumhydroxyd in Methanol erhalten. 35

Die ampholytischen Verbindungen A-22 bis A-93 gehören zu einer Klasse chemischer Verbindungen, die als Betaine bekannt sind. Derartige Verbindungen können hergestellt werden, indem man ein tertiäres Amin mit einer Halogencarbonsäure in Gegenwart eines Alkalis, wie z. B. Natriumhydroxyd, erhitzt, wobei das Betain und Natriumhalogenid entstehen. Ein solches Verfahren führt jedoch im allgemeinen zu verhältnismäßig unreinen Produkten, da sich das wasserlösliche Betain nur schwer von den anorganischen Salzen trennen läßt. Daher werden die erfindungsgemäß verwendeten Betaine vorzugsweise hergestellt, bei welchem das aus einem tertiären Amin und einem Halogencarbonsäureester erhaltene Produkt mit einem stark basischen Ionenaustauscherharz, wie z. B. »AMBERLITE IRA-400« behandelt wird, wobei das Harz den quaternären Ester spaltet und die Halogenidionen zurückbehält, so daß eine von anorganischen Salzen freie Lösung des gewünschten Betains erhalten wird. 40

Viele der zur Herstellung der obengenannten »Betaine« verwendeten komplexen tertiären Amine wurden bereits bei der Herstellung der »Kationischen Verbindungen« (C) beschrieben. 60

Nachfolgend werden einige typische Herstellungsverfahren aufgeführt:

- A-24 Es wurden Lösungen von 30,6 g (0,22 Mol) Bromessigsäure in 200,0 ccm Methanol, 59,5 g (0,2 Mol) Dimethyloctadecylamin (C-5) in Methanol und 9,1 g (0,22 Mol) Natriumhydroxyd 65

(97,0%ig, Kügelchen) in 200,0 ccm Methanol vermischt und die gesamte Mischung 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit siedendem Aceton verrieben. Das Produkt wurde in 175,0 ccm heißem Isopropylalkohol gelöst und die in Isopropylalkohol unlöslichen Salze abfiltriert. Das Filtrat wurde gekühlt und mit Aceton verdünnt, worauf das sich abtrennende Betain durch Filtration entfernt und mit Aceton gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 69,0 g.

- A-43 Es wurden Lösungen von 30,6 g (0,22 Mol) Bromessigsäure in 200,0 ccm Methanol, 73,8 g (0,2 Mol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-stearamid (C-20) in Methanol und 9,1 g (0,22 Mol) Natriumhydroxyd (97%ig, Kügelchen) in 200,0 ccm Methanol vermischt und die gesamte Mischung 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 750,0 ccm Isopropylalkohol erhitzt und das unlösliche Material abfiltriert. Das Filtrat wurde gekühlt und der sich abtrennende Feststoff abfiltriert und mehrmals mit je 100,0 ccm kaltem Isopropylalkohol gewaschen. Das Betain, welches durch Kristallisation aus 900,0 ccm Isopropylalkohol gereinigt wurde, wog 75,0 g. 15

- A-49 Wurde auf ähnliche Weise wie A-43 hergestellt, wobei 2,3 g Bromessigsäure, 6,38 g N-(3-Dimethylaminopropyl)-2-stearamidoacetamid und 0,68 g Natriumhydroxyd in Methanol verwendet wurden. 30

- A-71 Wurde auf ähnliche Weise wie A-24 hergestellt, wobei 8,63 g N-Bromacetylglycin, 11,9 g Dimethyloctadecylamin und 1,82 g Natriumhydroxyd in Methanol verwendet wurden. 35

- A-75 Wurde auf analoge Weise wie A-24 hergestellt, wobei 43,1 g N-Bromacetylglycin, 73,6 g N-(3-Dimethylaminopropyl)-stearamid und 9,1 g Natriumhydroxyd in 500,0 ccm Methanol verwendet wurden. Die Ausbeute an Betain betrug 103,0 g. 40

- A-78 Es wurde N-(3-Dimethylaminopropyl)-succinimid aus 50,0 g Bernsteinsäureanhydrid und 56,0 g 3-Dimethylaminopropylamin hergestellt, indem die Komponenten auf 200 bis 220°C erhitzt wurden. Das Produkt wurde destilliert, und die Fraktion mit Kp._{0,07} = 108 bis 110°C wurde gesammelt. 45

Eine Lösung von 7,35 g N-(3-Dimethylaminopropyl)-succinimid, 12,2 g Hexadecylbromid in 100,0 ccm Aceton wurde 15 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde gekühlt und das sich abtrennende Dimethylhexadecyl-(3-succinimidopropyl)-ammoniumbromid durch Filtration entfernt. Das Produkt wurde aus Aceton auskristallisiert; F. = 160 bis 162°C. 50

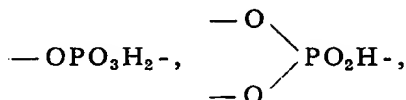
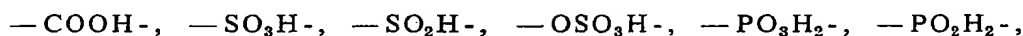
Das obengenannte quaternäre Salz (9,78 g) und 0,83 g Natriumhydroxyd in 25,0 ccm Methanol wurden 8 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Methanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit siedendem Isopropylalkohol digeriert. Die unlöslichen Salze wurden abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde mehrmals mit siedendem Aceton verrieben, wodurch 8,8 g der Verbindung A-78 erhalten wurden.

- A-83 Wurde gemäß dem für A-78 beschriebenen allgemeinen Verfahren hergestellt, wobei jedoch das Bernsteinsäureanhydrid durch Octadecenylbernsteinsäureanhydrid ersetzt und die Quaternisierung an Stelle von Hexadecylbromid mit Äthylbromid durchgeführt wurde.
- A-94 Es wurde Hexadecansulfonylchlorid hergestellt, indem eine Mischung aus 64,0 g Natriumhexadecansulfonat, 40,5 g Phosphorpentachlorid und 100,0 ccm Phosphoroxychlorid 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurde. Das Phosphoroxychlorid wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit heißem Petroläther behandelt. Der durch Abfiltrieren gewonnene Feststoff wog 18,0 g; F. = 49 bis 50°C.
- Eine Lösung von 24,5 g des obigen Hexadecansulfonylchlorids und 30,9 g 3-Dimethylaminopropylamin in 400,0 ccm trockenem Benzol wurde 2 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt. Die Mischung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Nach der Kristallisation aus hochsiedendem Petroläther wurden 18,0 g N-(3-Dimethylaminopropyl)-hexadecansulfonamid erhalten; F. = 68 bis 69°C.
- Das N-(3-Dimethylaminopropyl)-hexadecansulfonamid wurde auf analoge Weise wie die Carboxamid enthaltenden Betaine mit Bromessigsäure kondensiert. Das Produkt A-94 besaß einen F. = 113 bis 114°C.
- A-95 Wurde aus äquimolaren Mengen von Tetracycläthylsulfid und Chloressigsäure hergestellt.
- A-96 F. = 200 bis 205°C; wurde hergestellt, indem 1 Äquivalent Argininmonohydrochlorid und 1 Äquivalent Lauroylchlorid in Gegenwart von 2 Äquivalenten Natriumhydroxyd erhitzt wurden.
- A-97 Wurde hergestellt, indem Hexadecyldimethyl-2-bromäthylammoniumbromid mit einem Überschuß an Natriumsulfit in wäßrigem Medium erhitzt wurde.
- A-98 Wurde durch Erhitzen von Hexadecyldimethyl-2-bromäthylammoniumbromid und Natriumthiosulfat in Äthanol hergestellt.
- A-99 Wurde aus Dodecyltaurin (A-8) und Cyanamid in Äthanol gemäß dem Verfahren der USA.-Patentschrift 2 652 328 hergestellt.
- A-100 Wurde auf analoge Weise wie die Carboxamid enthaltenden Betaine aus N-(3-Dimethylaminopropyl)-4-lauramidobenzolsulfonamid und Bromessigsäure hergestellt; F. = 210 bis 212°C.
- A-101 In den Handel gebracht von der Miranol Chemical Company, Inc., Irvington, N. J., unter der Bezeichnung »Miranol C2M« bzw. »Miranol OM«.
- Antischleiermittel und Stabilisatoren (S)
- S-1 Sind bekannte Stabilisatoren; bezüglich des bis Herstellungsverfahrens wird auf die chemische S-8 Literatur verwiesen.
- S-9 Wurde gemäß dem von Jones, J. A. C. S., 71, S. 4000 (1943), beschriebenen Verfahren hergestellt.
- S-10 Wurde hergestellt durch Oxydation von Iminothiourazol in alkalischer Lösung unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel.
- S-11 Wurde hergestellt, indem eine Mischung aus o-Phenylendiamin und Laurinsäure auf 150 bis 200°C erhitzt wurde. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Äthanol gereinigt; F. = 107°C.
- S-12 Wurde hergestellt, indem bei Zimmertemperatur äquimolare Mengen an 2-Aminobenzimidazol und Tetradecanoylchlorid in Acetonlösung in Gegenwart eines Überschusses an Triäthylamin umgesetzt wurden.
- S-13 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an 1-Histidinmonohydrochlorid und Tetradecanoylchlorid in wäßriger Ätherlösung erhitzt wurden, wobei als Kondensierungsmittel Triäthylamin verwendet wurde. Das rohe Produkt wurde aus einer Mischung von Wasser und Methanol umkristallisiert; F. = 112°C.
- S-14 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an Histidinmethylesterdihydrochlorid und Tetradecanoylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Triäthylamin erhitzt wurden. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Äthylacetat gereinigt; F. = 118 bis 119°C.
- S-15 Wurde hergestellt, indem Guanin in Gegenwart von trockenem Pyridin mit einem Überschuß an Tetradecanoylchlorid erhitzt wurde. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Äthanol gereinigt.
- S-16 Hergestellt gemäß dem in Fiat-Report Nr. 943, S. 80, beschriebenen Verfahren.
- S-17 Wurde hergestellt, indem 5-Aminotetrazol mit einem Überschuß an Decanoylchlorid in einer Mischung aus Pyridin und Chloroform acyliert wurde. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus 95%igem Äthanol gereinigt; F. = 224 bis 225°C.
- S-18 Wurde hergestellt, indem 5-Aminotetrazol mit einem leichten Überschuß an Tetradecanoylchlorid in einer Lösung einer Mischung aus trockenem Pyridin und trockenem Chloroform erhitzt wurde. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus absolutem Äthanol gereinigt; F. = 220°C.
- S-19 Hergestellt gemäß dem in J. A. C. S., 49, S. 2064 (1927), beschriebenen Verfahren.
- S-20 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an Tetracyclbromid und Thioharnstoff in 95%igem Alkohol zum Rückfluß erhitzt wurden. Das erhaltene Hydrobromidsalz wurde aus Wasser, welches einen Überschuß an Bromwasserstoffsäure enthielt, umkristallisiert.
- S-21 Wurde durch Erhitzen von äquimolaren Mengen an Dodecylamin, Thioglykolsäure und trockenem Benzol hergestellt. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus Äthanol gereinigt.
- S-22 Wurde wie S-21 hergestellt, wobei an Stelle von Dodecylamin Hexadecylamin verwendet wurde.
- S-23 Wurde wie S-21 hergestellt, wobei an Stelle von Dodecylamin Octadecylamin verwendet wurde.

- S-24 In den Handel gebracht von der Connecticut Hard Rubber Company.
- S-25 Hergestellt aus äquimolaren Mengen an Natriumthiosulfat und α -Brom-N-octadecylacetamid. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus absolutem Äthanol gereinigt; F. = 175 bis 180°C (Zersetzung).
- S-26 Wurde hergestellt, indem die Aminogruppe an 6-Amino-2-mercaptobenzthiazol mit einem leichten Überschuß an Decanoylchlorid in wäßriger Natriumhydroxydlösung acyliert wurde. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Chlorbenzol gereinigt; F. = 165 bis 166°C.
- S-27 Wurde hergestellt, indem 6-Amino-2-mercaptobenzthiazol in Gegenwart einer wäßrigen Natriumhydroxydlösung mit einem leichten Überschuß an Lauroylchlorid acyliert wurde. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus Chlorbenzol gereinigt; F. = 171 bis 172°C.
- S-28 Wurde auf analoge Weise wie S-27 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Lauroylchlorid Octadecoylchlorid verwendet wurde.
- S-29 Wurde durch Acylierung von 5-Amino-2-mercaptobenzimidazol mit einem leichten Überschuß an Decanoylchlorid erhalten; das Produkt wurde durch Kristallisation aus Methanol gereinigt; F. = 257 bis 261°C.
- S-30 Wurde auf analoge Weise wie S-29 hergestellt, wobei an Stelle von Decanoylchlorid Lauroylchlorid verwendet wurde. F. = 266 bis 267°C.
- S-31 Wurde durch Erhitzen äquivalenter Mengen an Octadecenylbernsteinsäureanhydrid und 6-Amino-2-mercaptobenzthiazol in Eisessig hergestellt.
- S-32 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an 2-Chlor-5-lauramidochinolin und Thioharnstoff in absolutem Äthanol zum Rückfluß erhitzt wurden. Es wurde ein gelbes kristallines Produkt erhalten; F. = 225 bis 227°C.
- S-33 Wurde wie S-32 hergestellt, wobei das isomere 2-Chlor-8-lauramidochinolin verwendet wurde. F. = 141 bis 143°C.
- S-34 Wurde hergestellt, indem äquivalente Mengen an 1-Chlor-5-lauramidoisochinolin und Thioharnstoff in Äthanol zum Rückfluß erhitzt wurden und anschließend mit Kaliumhydroxyd behandelt wurde. F. = 218 bis 219°C (Zersetzung).
- S-35 Wurde hergestellt, indem Äthyltetradecanoylacetat mit einem Überschuß an Thioharnstoff in absolutem Äthanol, welches einen Überschuß an Natriumäthylat enthielt, erhitzt wurde. Das Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert; F. = 145°C.
- S-36 Wurde hergestellt, indem 1-Cystin in Gegenwart einer n-Natriumhydroxydlösung mit einem Überschuß an Caprylchlorid behandelt wurde. Das rohe Produkt wurde aus einer Mischung von niedrigsiedendem Petroläther und Äthylacetat auskristallisiert; F. = 99 bis 100°C.

- S-37 Wurde hergestellt, indem 1-Cystin in Gegenwart einer Natriumhydroxydlösung mit einem Überschuß an Lauroylchlorid behandelt wurde. Das rohe Produkt wurde durch Ansäuerung der Reaktionsmischung erhalten. Das Produkt wurde aus einer Mischung von Alkohol, Äther und Petroläther umkristallisiert; F. = 112 bis 113°C.
- S-38 Wurde wie S-37 hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Lauroylchlorid Stearoylchlorid verwendet wurde.
- S-39 Wurde hergestellt, indem Cystindiäthylester mit 2 Mol Lauroylchlorid in trockenem Benzol acyliert wurde, wobei Pyridin als basisches Kondensierungsmittel verwendet wurde. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus absolutem Alkohol gereinigt; F. = 97 bis 98°C.
- S-40 Wurde gemäß dem in Am. Soc., 36, S. 1266 (1914), beschriebenen Verfahren hergestellt.
- S-41 Wurde durch Erhitzen von Hexadecyldimethylamin mit einem leichten Überschuß an p-(β -Bromäthoxy)-phenol in absolutem Alkohol hergestellt. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus Aceton gereinigt.
- S-42 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an (2-Bromäthyl)-(hexadecyl)-dimethylammoniumbromid und Thioharnstoff in absolutem Alkohol erhitzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (HBr) behandelt. Das rohe Produkt wurde durch Kristallisation aus einer Mischung von Alkohol und Aceton gereinigt.
- S-43 Wurde durch Erhitzen äquimolarer Mengen an 2-Chlormethylbenzimidazol und Hexadecyldimethylamin in Äthanol hergestellt. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Aceton gereinigt.
- S-44 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an 2-Chlormethyl-5-nitrobenzimidazol und Hexadecyldimethylamin in absolutem Alkohol erhitzt wurden. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus absolutem Äthanol gereinigt; F. = 196 bis 197°C.
- S-45 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an 2-Bromacetamidothiazol und Hexadecyldimethylamin in absolutem Methanol erhitzt wurden.
- S-46 Wurde durch Erhitzen eines Überschusses an 5-Chloracetamidotetrazol mit Hexadecyldimethylamin in Isopropylalkohol hergestellt. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Aceton gereinigt.
- S-47 Wurde hergestellt, indem äquimolare Mengen an 3-Bromacetamido-1,2,4-triazol und Hexadecyldimethylamin in Aceton erhitzt wurden. Das rohe Produkt wurde aus Aceton umkristallisiert; F. = 165°C.
- S-48 Wurde hergestellt, indem 1 Äquivalent 4-(5)-Chlormethylimidazolhydrochlorid mit 2 Äquivalenten Hexadecyldimethylamin in absolutem Äthanol zum Rückfluß erhitzt wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt in absolutem Äthanol, welches gelösten Chlorwasserstoff enthielt, gelöst und mit Äther ausgefällt. F. = 195°C.

- S-49 Wurde hergestellt, indem 1 Äquivalent 2-Bromacetamidobenzthiazol mit 1 Äquivalent Hexadecyldimethylamin in absolutem Äthanol erhitzt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus einer Mischung von Aceton und Äthanol auskristallisiert. 5
- S-50 Wurde hergestellt, indem 1 Äquivalent α -Brommyristinsäure in einer wäßrigen Lösung, die 3 Äquivalente Kaliumhydroxyd enthält, zum Rückfluß erhitzt wurde. Die so erhaltene rohe Oxymyristinsäure wurde durch Kristallisation aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther gereinigt. F. = 79 bis 80°C. 10
- S-51 Wurde hergestellt, indem 4-Amino-2-oxybenzoesäure mit einem leichten Überschuß an Tetradecanoylchlorid in trockenem Benzol acyliert wurde. Das rohe Produkt wurde nach Entfernung des Lösungsmittels durch Kristallisation aus 95,0%igem Äthanol gereinigt. F. = 138°C. 15
- S-52 Wurde hergestellt, indem 5-Amino-2-oxybenzoesäure mit einem Überschuß an Tetradecanoyl in trockenem Benzol acyliert wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das rohe Produkt aus Äthylacetat auskristallisiert. 20
- S-53 Wurde hergestellt, indem Myristylalkohol bei einer Temperatur zwischen 0 und 10°C mit Chlorsulfonsäure in Eisessig sulfoniert wurde. 25
- S-54 Wurde wie S-53 hergestellt, wobei jedoch an 30 Stelle von Myristylalkohol Octadecylalkohol verwendet wurde.



SH- oder OH-Gruppen erhalten worden ist, durchgeführt wird.

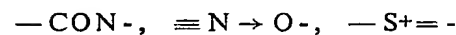
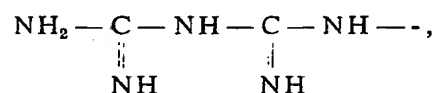
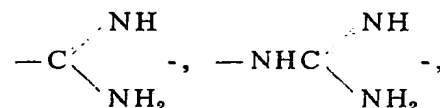
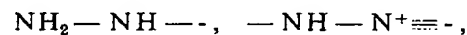
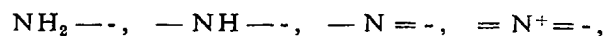
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulsion noch ein Antischleiermittel zugesetzt wird. 45

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als oberflächenaktive Verbindung eine oberflächenaktive ampholytische Amino-carbonsäure mit einer aliphatischen Kette von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen verwendet wird. 50

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als oberflächenaktive Verbindung ein oberflächenaktives Taurin mit einer ali-

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung photographischer lichtempfindlicher Halogensilber-Polyvinylalkohol-Emulsionen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausfällung des Silberhalogenids und die Reifung der Emulsion in Gegenwart einer a) oberflächenaktiven kationischen Verbindung mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen in einer aliphatischen Kette einer funktionellen



oder $\equiv \text{P}^+-$ Gruppe

und/oder b) oberflächenaktiven ampholytischen Verbindung, die aus den genannten kationischen Verbindungen a) durch Einführung von

phatischen Kette von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als oberflächenaktive Verbindung ein oberflächenaktives Betain mit einer aliphatischen Kette von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

6. Photographische lichtempfindliche Silberhalogenid-Polyvinylalkohol-Emulsion zur Durchführung des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch eine Mischung aus einer kationischen und ampholytischen oberflächenaktiven Verbindung gemäß Anspruch 1 bis 5 sensibilisiert ist.